Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Zur Kenntnis der Leitfähigkeit und innern Reibung von Lösungen.

Inaugural-Dissertation,

welche nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät

der Kgl. Universität Breslau

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Sonnabend, den 14. März 1903

um 11 Uhr

in der Aula Leopoldina öffentlich verteidigen wird

George Rudorf, B. Sc. (Lond.)

aus London.

Mit 5 Figuren im Text.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Julius Meyer.**

Herr cand. phil. **Robert B. Denison, B. Sc. (Vict.).**

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1903.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XLIII. Bd. 3. Heft

Dem Andenken meiner lieben Mutter

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1902 und im Wintersemester 1902—1903 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben,

Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. **A. Ladenburg,**

für sein mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesenes Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548201_0056

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in zwei Teile, von denen der erste die Leitfähigkeiten von gemischten Elektrolyten behandelt und im wesentlichen eine Fortsetzung der Wolfschen Arbeit bildet, während der zweite sich mit der innern Reibung von Lösungen und Lösungsgemischen beschäftigt. Das Ziel dieses Teiles, welches jedoch nicht erreicht wurde, war die Auffindung einer schon längere Zeit gesuchten Beziehung zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung. Statt dessen konnten aber Beziehungen zwischen der Reibung und der Konzentration gefunden werden, die mit den Gefrierpunktsmessungen im Einklang sind.

Erster Teil. Leitfähigkeiten.

1. Geschichtliches.

Es handelt sich um die Leitfähigkeiten von Gemischen aus Wasser, Essigsäure und Salzen. Die Untersuchungen könnten also entweder als Messungen an zwei Elektrolyten in einem Lösungsmittel oder als Messungen an einem Elektrolyt in einem gemischten Lösungsmittel betrachtet werden. Theoretisch ist erstere Auffassung richtiger, da ja Essigsäure auch ein Elektrolyt ist.

Arbeiten über dieses Thema liegen genug vor, doch haben nur wenig von ihnen irgend welche Verallgemeinerungen gebracht.

Bouchotte[1]) scheint der erste gewesen zu sein, der über die Leitfähigkeit von gemischten Lösungen gearbeitet hat. Untersucht wurden Mischungen von $ZnCl_2$ mit $Zn(NO_3)_2$, und von $ZnSO_4$ mit $CuSO_4$ in Wasser. Paalzow[2]) beschäftigte sich mit Mischungen von $ZnSO_4$ mit $CuSO_4$, von H_2SO_4 mit $ZnSO_4$ und mit $CuSO_4$. Beide fanden, dass sich

[1]) Compt. rend. **62**, 955—956 (1866).
[2]) Pogg. Ann. **136**, 489—494 (1869).

die Leitfähigkeit — ausser bei $Zn(NO_3)_2 + ZnCl_2$ — des Gemisches nicht additiv berechnen liesse. Im übrigen sind aber auch ihre Versuche ziemlich unexakt gewesen. Bouchotte gibt überhaupt keine Zahlen an. Svenson[1]) untersuchte für zwei Konzentrationen Lösungen von verschiedenen Alaunen. Über Kaliumalaun liegt auch eine Messung von Kohlrausch[2]) vor. Grotrian[3]) untersuchte Lösungen von CdJ_2 und KJ und fand, dass bei höhern Konzentrationen das Komplexmolekül K_2CdJ_4 gebildet wird.

Über die Bildung, resp. Spaltung von Doppelsalzen in Lösung, sowie deren Leitfähigkeiten hat Kistiakowsky[4]) — und Klein[5]) vor ihm — eine längere Arbeit ausgeführt. Es gelangten zur Untersuchung Salze wie $K_3Fe(CN)_6$, die nach Abegg und Bodländer[6]) als stark komplex bezeichnet werden, und solche wie $MgCl_2.2\,KCl$, die nur schwach komplex sind. Bei der ersten Klasse handelte es sich offenbar nicht mehr um Mischungen von Elektrolyten. Bei der zweiten Klasse konnte in den meisten Fällen keine Komplexbildung nachgewiesen werden, so dass diese Salze dann in Lösung als Gemische zu betrachten wären.

Verschiedene Mischungen von $NaCl$, KCl, $LiCl$, NH_4Cl und $BaCl_2$ waren Gegenstand zweier Abhandlungen von Bender[7]). Dieser fand auch die „korrespondierenden“ oder, wie sie Arrhenius[8]) nannte, „isohydrischen“ Lösungen auf.

„Isohydrisch sind zwei solche Lösungen, deren Leitvermögen oder mit andern Worten elektrolytische Dissociation nicht geändert wird, wenn man sie vermischt.“

Die Theorie dieser Lösungen ist von Arrhenius ausgearbeitet und von ihm und andern, z. B. Wakeman[9]), Moore[10]), eingehend der Prüfung unterworfen worden.

Hopfgartner[11]) und Hoffmeister[12]) untersuchten die „Stromleitung in gemischten Elektrolyten“ mittels Überführungsversuche und fanden,

---

[1]) Jahresberichte 1878, 143.
[2]) Wied. Ann. **6**, 1—51 (1879).
[3]) Wied. Ann. **18**, 177—213 (1883).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 97—121 (1890).
[5]) Wied. Ann. **27**, 151—178 (1886).
[6]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 453—499 (1899).
[7]) Wied. Ann. **22**, 179—203 (1884) und **31**, 872—888 (1887).
[8]) Wied. Ann. **30**, 51—76 (1887) und Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 284—295 (1888). [9]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 159—182 (1894).
[10]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 327—329 (1892).
[11]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 115—143 (1898).
[12]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 345—353 (1898).

dass in den Mischungen, bis zu einer mässigen Konzentration, die Überführungszahl eines Ions unverändert bleibt.

Mac Gregor und Archibald[1]), sowie auch ersterer allein[2]) haben einige Messungen über gemischte Elektrolyte angestellt und aus ihren Versuchsresultaten Formeln und Kurven zur Berechnung der Leitfähigkeiten von Gemischen aufgestellt, die aber als verfehlt zu betrachten sind, da sie auf ganz unsichern Füssen stehen und in der Tat auch den experimentell erhaltenen Versuchsergebnissen nicht entsprechen.

Barmwater[3]) hat längere theoretische Betrachtungen — auch einige Versuche — über diese Frage aufgestellt, die dann weiter von Sabat[4]) geprüft wurden und sich als unzulänglich erwiesen haben, da sie nur für verdünnte Lösungen gültig sind. Ausser der Arbeit von Wolf[5]), die aber zu einer besondern Besprechung gelangen soll, sind somit alle Abhandlungen aus diesem Gebiet angeführt worden. Es gibt aber noch eine ganze Reihe Arbeiten über den Einfluss des Zusatzes eines Nichtleiters auf die Leitfähigkeit einer Lösung. In den meisten Fällen wurde Äthylalkohol als Nichtleiter angewendet, obgleich er streng genommen dies nicht ist. Die ersten Bestimmungen rühren von Stephan[6]) her. Er fand, dass das Verhältnis der Leitfähigkeiten von Alkalihaloiden in wässrigen und alkoholischen Lösungen, die in Bezug auf Salz sehr verdünnt waren, konstant sei. Es könnte daher die Leitfähigkeit einer Lösung von z. B. *KCl* in wässrigen Alkohol direkt aus der Leitfähigkeit der rein wässrigen Lösung von demselben Gehalt durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor erhalten werden.

Lenz[7]) untersuchte Lösungen von *KJ*, *NaJ*, *CdJ*, K_2CO_3, K_2CrO_4 und $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ in wässrigem Alkohol, ohne aber irgend etwas besonderes herauszufinden. Die erste Arbeit, die brauchbare Resultate brachte ist eine von Arrhenius[8]). Dieser stellte die Formel auf:

$$l = l_0\left(1 - \frac{\alpha x}{2}\right)^2,$$

wo l_0 die Leitfähigkeit einer Lösung vor und l die Leitfähigkeit nach Zusatz von $x\,\%$ eines Nichtelektrolyts, und α eine Konstante ist. Diese

---

[1]) Phil. Mag. (5) **45**, 151—157 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 529—539 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 131—136. 424—430 (1899).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 224—231 (1902).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 222—225 (1902).
[6]) Wied. Ann. **17**, 673—701 (1882).
[7]) Wied. Ann. (Beiblätter) **7**, 399—406 (1883).
[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 487—511 (1892).

Formel wurde von Holland[1]) und von Strindberg[2]) geprüft und in allerneuester Zeit wieder von Roth[3]). Beide erstgenannten fanden sie im grossen ganzen zutreffend, während Roth gezeigt hat, dass sie nur bis zu einem Alkoholgehalt von ca. 10 Volumenprozenten gültig ist.

Holland hatte meistens Methylalkohol als Lösungsmittel benutzt, während Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl als Nichtelektrolyte dienten. Als Salze kamen die Nitrate von *Li*, *Na*, *K*, NH_4 und *Ca* und die Chloride von *Cu* und *Na* in Anwendung.

Wakeman[4]) untersuchte die Leitfähigkeiten von gemischten organischen Säuren, Walker und Hambly[5]) die von Dimethylammoniumchlorid, und Roth, sowie auch Hantzsch[6]) und Cohen[7]), die von *KCl* in Wasser-Alkoholgemischen; Hantzsch ausserdem noch Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, die sich in einigen Fällen, z. B. $AgNO_3$ und Methylamin, zu Komplexen vereinigen und in andern, z. B. *NaCl* und Harnstoff, nicht. Alle Beobachter stimmen darin überein, dass sie eine Abnahme der Leitfähigkeit durch Zusatz eines Nichtleiters konstatiert haben. Während Cohen, Wakeman, Walker und Hambly das Verhältnis $\frac{\lambda_{(Wasser)}}{\lambda_{(Alkohol)}}$ bis zu einem ziemlich hohen Alkoholgehalt als konstant fanden, zeigte Roth, dass dies doch nicht zutrifft, sondern dass vielmehr bei steigender Verdünnung der Wert abnimmt, und da die Konstanz selbst bei sehr grossen Verdünnungen noch nicht erreicht wird, schliesst er, dass sowohl die Beweglichkeit der Ionen, als der Dissociationsgrad durch die Gegenwart des Alkohols beeinflusst wird.

Die Versuche Roths sind durch ihre grosse Genauigkeit charakterisiert, doch konnte der Verfasser keine allgemeinen Schlüsse ziehen. Der einzige, der, wie es scheint, dies bis jetzt getan hat, ist Wolf[8]).

Wolf untersuchte eine Reihe Lösungen, die aus Mischungen von schlechten Leitern (z. B. Alkohol, Essigsäure) in höherer Konzentration und guten Leitern (z. B. *NaBr*) in geringerer Konzentration bestanden, und fand folgendes:

Wenn man von der additiv berechneten Leitfähigkeit ($\varkappa$) der beiden in der Lösung sich befindlichen Elektrolyte die gefundene Leitfähigkeit

---

[1]) Wied. Ann. **50**, 261—292 (1893).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 161—162 (1894),
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 209—224 (1902).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 49—74 (1893).
[5]) Journ. Chem. Soc **71**, 61—72 (1897).
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 332—340 (1900).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 1—45 (1898).
[8]) Loc. cit.

($\varkappa$) abzieht und diese Differenz ($\varkappa - \varkappa'$) mit 100 multipliziert, durch die Leitfähigkeit des guten Leiters ($\varkappa_1$) und die Normalität (n) des schlechten Leiters dividiert, dann ist der Wert (D) dieses Ausdruckes ein konstanter. Also:

$$D = \frac{100(\varkappa - \varkappa')}{\varkappa_1 n} = \text{konst.}$$

Für Essigsäure hat D den Wert ca. 8·5. Als Beispiel möge sein Versuch Nr. 11, bei dem es sich um ein Gemisch von 0·0282-norm. *NaBr* und 0·194-norm. Essigsäure handelt, dienen. Es ist hier $\varkappa_1$ (*NaBr*) = 0·003206, $\varkappa$ (Säure) = 0·001481, daher $\varkappa$ = 0·004687. Gefunden wurde $\varkappa'$ = 0·004430, woraus folgt:

$$D = \frac{0{\cdot}000257 \times 100}{0{\cdot}003206 \times 0{\cdot}94} = 8{\cdot}51.$$

Es wurde hier angenommen, dass der Dissociationsgrad des Bromnatriums infolge seiner geringen Konzentration durch den Essigsäurezusatz nicht geändert wird, was auch wohl ziemlich berechtigt ist. Arrhenius[1]) hatte schon darauf hingewiesen, dass, je stärker ein Elektrolyt ist, desto weniger sein Dissociationsgrad durch Änderung des Lösungsmediums geändert wird. Es wäre vielleicht besser, von dem Leitfähigkeitsverhältnis, d. h. $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zu sprechen, statt vom Dissociationsgrad, da nach neuern Untersuchungen z. B. von Cohen, Jahn[2]) u. a., der Wert von $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ kein exaktes Mass für die Dissociation gibt. Hiervon soll weiter unten die Rede sein.

Jedenfalls würde in dem oben erwähnten Fall keine merkliche Reaktion wie:

$$NaBr + HOOC.CH_3 = HBr + NaOOC.CH_3$$

eintreten und könnte daher durch isohydrische Beeinflussung nicht störend wirken. Der D-Wert wäre somit ein Faktor, der als Korrektionsglied für den Einfluss der Essigsäure auf die Beweglichkeit der Ionen angesehen werden kann. Dass er bis zu einer gewissen Grenze wirklich konstant ist, geht daraus hervor, dass man auch andere starke Elektrolyte von anderer Konzentration anwenden kann, ohne hierbei den D-Wert zu ändern.

Bei Alkohol war die Sache ebenso, nur dass hier D etwa 13·5 betrug. Es schien auch hervorzugehen, dass dieser D-Wert mit der innern Reibung des Lösungsmittels irgend wie zusammenhängt, doch hat Wolf dies nicht näher verfolgt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 487—511 (1892).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 545—576 (1900).

Aus diesen Gründen habe ich mich entschlossen, auf Veranlassung von Herrn Prof. Abegg, diese von Wolf begonnenen Versuche etwas weiter zu führen unter besonderer Berücksichtigung der höhern Essigsäurekonzentrationen, um zu sehen, ob hier nicht vielleicht noch andere interessante Beziehungen herauszufinden seien.

2. Experimentelles.

Der nun folgende Teil bildet also im wesentlichen eine Fortsetzung der im hiesigen Institut von Wolf vor kurzem gemachten Arbeit, speziell unter Anwendung der höhern Essigsäurekonzentrationen. Über die Ausführung der Versuche ist weiter nichts zu bemerken. Sie wurden in derselben Weise als die von Wolf angestellt, unter Anwendung einer Kohlrauschschen Walzenbrücke, einem genau geaichten Widerstandskasten und Tauchelektroden. Ferner wurden alle Pipetten und Messkolben kalibriert, um über die Genauigkeit der Versuche Aufschluss zu geben. Die angewandten Präparate waren von Kahlbaum bezogen und als rein angenommen. Alle Messungen wurden bei $25 \pm 0{\cdot}05^0$ ausgeführt. Das destillierte Wasser hatte eine Eigenleitfähigkeit von ca. $4 \cdot 10^{-6}$; es wurde aber einfach so ohne Verbesserung benutzt, da ein hierdurch bedingter Fehler wenig ins Gewicht fällt. Zuerst wurde eine Reihe von Messungen mit Essigsäure und Natriumacetat angestellt. Die Lösungen waren in Bezug auf Acetat 0·025-norm., während die Essigsäurekonzentration geändert wurde. Es zeigte sich sehr bald, dass, wenn nicht mit grosser Exaktheit gearbeitet wurde, die Resultate völlig unbrauchbar sein könnten des grossen Einflusses wegen, welcher schon kleine Versuchsfehler auf die Messungen, besonders bei den niedrigen Konzentrationen haben würde. Die erste brauchbare Versuchsreihe ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

0·025 *Na*-Acetat + *n*-Essigsäure.

Versuch	*n*	$\varkappa$ (Säure)	$\varkappa$ (Acetat)	$\varkappa$ (Gemisch)
1	5·016	0·001640	0·002010	0·001874
2	2·508	0·001863	0·002010	0·002136
3	1·254	0·001614	0·002010	0·002149
4	0·627	0·001261	0·002010	0·002113
5	0·313	0·000932	0·002010	0·002066
6	0·157	0·000665	0·002010	0·002043
7	0·078	0·000473	0·002010	0·002032
8	0·039	0·000334	0·002010	0·002027
9	0·019	0·000234	0·002010	0·002016
10	0·000	—	0·002010	0·002010

Die Konzentrationsverhältnisse sind so zu verstehen, dass die ganze Lösung in Bezug auf Acetat 0·025-norm. und auf Essigsäure n-norm. war; sie wurde also dargestellt durch Mischung von gleichen Volumen 0·05-norm. Acetat und 2 n-norm. Säure und evtl. unter Zusatz von etwas Wasser, falls Kontraktion eintrat. Über die nähern Einzelheiten sei auf die Abhandlung von Wolf verwiesen.

Die in der Tabelle 1 erhaltenen Resultate sind in der Figur 1 aufgezeichnet, woraus ersichtlich ist, dass das Maximum der Leitfähigkeit durch Zusatz von Acetat beträchtlich verschoben wird, und zwar in dem Sinne, dass es jetzt bei einer geringern Säurekonzentration auftritt. Dies wird natürlich durch das Vorhandensein des Acetats bedingt, wodurch die Dissociation der Essigsäure zurückgedrängt wird.

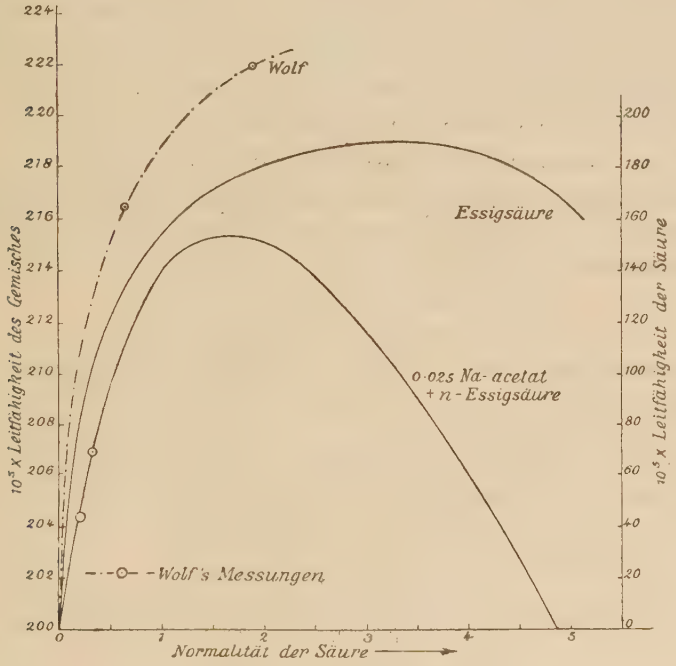

Fig. 1.

Die Werte für $\varkappa$ (Säure) und $\varkappa$ (Acetat) stimmen mit denen von Wolf gut überein, was aber bei den Gemischwerten nicht mehr der Fall ist. Das von Wolf gefundene $\varkappa$ ist meist immer grösser als das von mir beobachtete. Die vorliegenden Zahlen sind aber wohl zuverlässiger als die Wolfschen, und eine Erklärung für den zum Teil ganz beträchtlichen Unterschied ist schwer zu finden. Zum Vergleich seien

einige der Wolfschen Zahlen hier wiedergegeben, die auch in der Figur 1 eingetragen sind, woraus hervorgeht, dass meine Resultate ziemlich gut auf einer glatten Kurve liegen, während dies bei denen von Wolf kaum mehr zutrifft. Auch deswegen dürfte meinen Versuchen der Vorzug gegeben werden.

Wolf		Rudorf	
n	$\varkappa$ (Gemisch)	n	$\varkappa$ (Gemisch)
1·88	0·002202	2·508	0·002136
0·64	0·002163	1·254	0·002149
0·267	0·002066	0·627	0·002113
0·178	0·002044	0·313	0·002066
0·134	0·002038	0·157	0·002043
0·0534	0·002017 (!)	0·078	0·002032
0·04	0·002026	0·039	0·002027

Es bleibt nun übrig, die Werte von $\varkappa$ (Gemisch) nach dem folgenden theoretischen Schema zu berechnen.

a. Dissociationskonstante der Essigsäure.

Nach Kohlrausch und Holborn[1]) ist:

$$\lambda_\infty = 318 + 33{\cdot}7 = 351{\cdot}7.10^{-3} \text{ bei } 18^0.$$

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses gibt Déguisne[2]) folgende Formel: $\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + c(t-18) + c'(t-18)^2]$

oder angenähert: $\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + c(t-18)]$.

Für: $n = 0{\cdot}0001$ ist $c = 179.10^{-4}$,

$n = 0{\cdot}00005$ $c = 184{\cdot}2.10^{-4}$.

Für: $n = 0$, also $v = \infty$, wollen wir setzen: $c = 185.10^{-4}$.

Hieraus folgt:

$$\varkappa_{25} = 1{\cdot}129.\varkappa_{18} \quad \text{und} \quad \lambda_\infty(25^0) = 1{\cdot}129.0{\cdot}352 = 0{\cdot}397.$$

Gefunden wurde für:

$$n = 0{\cdot}039, \quad \varkappa_{25} = 0{\cdot}000334,$$

woraus sich berechnet:

$$\lambda(25^0) = \frac{0{\cdot}000334}{0{\cdot}039} = 8{\cdot}56.10^{-3};$$

daher:

$$\alpha = \frac{8{\cdot}56.10^{-3}}{0{\cdot}397} = 0{\cdot}02157$$

und:

$$K = \frac{\alpha^2 n}{1-\alpha} = \underline{1{\cdot}85.10^{-5}}.$$

Dieser Wert stimmt mit dem von Ostwald gegebenen gut überein.

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte 1898. S. 200.

[2]) Siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 199.

b. Berechnung von $\varkappa$ (Gemisch).

Zuerst handelt es sich um den Dissociationsgrad des *Na*-Acetats, und hier werden wir einer gewissen Unsicherheit begegnen. Nach Daten von Kohlrausch und Holborn[1]) ist bei 18° für:

$$n = 0{\cdot}025, \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha = \frac{68{\cdot}1}{78{\cdot}1} = 87\,\%,$$

und dieser Wert wird auch bei 25° nicht viel anders sein. Bei steigender Temperatur nimmt zwar die Leitfähigkeit zu, doch ist dies fast ausschliesslich der Verminderung der innern Reibung zuzuschreiben, besonders da λ_∞ rascher zunimmt, und daher α mit steigender Temperatur abnimmt. Die Änderungen sind aber sicher klein und hier zu vernachlässigen (vgl. Krannhals[2])). In der Tat erhält man auch aus Bredigs[3]) Zahlen für 25° 86% und aus Ostwalds[4]) 89%.

Nach Jahn[5]) gibt nun das Verhältnis $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ kein genaues Mass für α, sondern in diesem speziellen Fall einen Wert, der etwa 10% zu hoch ist[6]). Führen wir diese Korrektion ein, so folgt $\alpha =$ ca. 78%, welcher Wert auch hier zur Berechnung dienen soll (Wolf benutzte 75%).

Zur Ermittlung von $\varkappa$ (Gemisch) kann man folgendermassen verfahren.

Aus der Dissociationsgleichung

$$CH_3.COOH \rightleftarrows CH_3.COO' + H'$$

folgt:
$$\frac{C_{Ac'} . C_{H'}}{C_{HAc}} = 1{\cdot}85.10^{-5}.$$

$C_{Ac'}$ ist aber fast gleich mit der Konzentration der Acetylionen des *Na*-Acetats wegen der geringen Dissociation der Essigsäure im Vergleich zu der des Acetats. Es ist also:

$$C_{Ac'} = 0{\cdot}025.0{\cdot}78 = 0{\cdot}0195 \text{ norm.}$$

Hieraus folgt:
$$C_{H'} = \frac{1{\cdot}85.10^{-5}.n}{0{\cdot}0195} \text{-norm.}$$
$$= [9{\cdot}5.10^{-4}n] \text{-norm.},$$

wo n die gesamte Normalität der Säure ist. Der Wert für $\varkappa$ (Gemisch) ist daher:

---

[1]) Loc. cit. S. 200.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5.** 250—258 (1890).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13,** 191—288 (1894).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2,** 840—857 (1893).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33,** 545—576 (1900).

[6]) Jahn selbst hat mit *Na*-Acetat nicht gearbeitet, sondern mit *KCl* und *NaCl*. Da aber *Na*-Acetat auch ein starker Elektrolyt ist, so dürfte die Anwendung von Jahns Schlüssen auf dieses Salz auch gestattet sein.

$$\varkappa\,(\text{Gemisch}) = [9{\cdot}5.10^{-4}.0{\cdot}397.n] + 0{\cdot}002010$$
$$= [3{\cdot}77.10^{-4}n] + 0{\cdot}002010.$$

Dieser Wert möge mit $\varkappa'$ bezeichnet werden. Nach den Versuchen von Wolf wissen wir, dass dieser Wert infolge des verzögernden Einflusses der Essigsäure auf die Beweglichkeit der Ionen korrigiert werden muss. Dieser Korrektionsfaktor (der D-Wert) ist gleich 8·5% pro Mol zu setzen. Es ist also:

$$\varkappa'\,(\text{korr.}) = \varkappa'\,[1 - 0{\cdot}085n] = \varkappa''.$$

Um nun die Anwendung dieses Berechnungsschemas klar zu machen, soll der Versuch 6 durchgeführt werden. In diesem Fall ist:

$$C_{H^{\cdot}} = 9{\cdot}5.10^{-4}.0{\cdot}156 = 1{\cdot}48.10^{-4},$$
$$\varkappa' = 0{\cdot}588.10^{-4} + 0{\cdot}002010 = 0{\cdot}002069,$$
$$\varkappa'' = 0{\cdot}002069\,[1 - 0{\cdot}0135] = 0{\cdot}002045.$$

Gefunden wurde 0·002043, also in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie. Die Tabelle 2 gibt die auf diese Weise berechneten Werte wieder. In der Spalte δ sind die Werte von $\varkappa'' - \varkappa$ (gef.), in der Spalte Δ die Werte von $\frac{100.\delta}{\varkappa''}$ gegeben.

Die Spalte $\varkappa_1$ enthält den Wert der Leitfähigkeit des Acetats, $\varkappa_2$ den berechneten Leitfähigkeitsanteil der Säure im Gemisch, d. h. die Werte von $3{\cdot}77.10^{-4}n$, die in der Berechnung für $0{\cdot}025n$ *Na*-Acetat vorkommen. Es gilt daher die Beziehung $\varkappa' = \varkappa_1 + \varkappa_2$.

Tabelle 2.

0·025-*Na*-Acetat + n-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa'$	$\varkappa''$	$\varkappa$ (gef.)	δ	Δ
1	5·016	0·002010	0·001892	0·003902	—	0·001874	—	—
2	2·508	0·002010	0·000950	0·002960	0·002330	0·002136	+ 0·000194	+ 9·09
3	1·254	0·002010	0·000473	0·002483	0·002218	0·002149	+ 0·000069	+ 3·21
4	0·627	0·002010	0·000236	0·002247	0·002127	0·002113	+ 0·000014	+ 0·66
5	0·313	0·002010	0·000118	0·002128	0·002072	0·002066	+ 0·000006	+ 0·29
6	0·157	0·002010	0·000059	0·002069	0·002045	0·002043	+ 0·000002	+ 0·09
7	0·078	0·002010	0·000029	0·002039	0·002026	0·002032	— 0·000006	— 0·29
8	0·039	0·002010	0·000015	0·002025	0·002018	0·002027	— 0·000009	— 0·49
9	0·019	0·002010	0·000007	0·002017	0·002015	0·002016	— 0·000001	— 0·05

Aus der Tabelle geht hervor, dass die gefundenen und die berechneten Werte bis zu einer Säurekonzentration von etwa 1-norm. gut miteinander übereinstimmen. Bei höhern Konzentrationen ist keine Übereinstimmung mehr vorhanden, und die Berechnung versagt vollständig, was auch schliesslich zu erwarten ist, denn das Verdünnungsgesetz verliert hier für die Essigsäure auch seine Gültigkeit.

Es schien aber nicht unwahrscheinlich, dass man bessere Resultate erhalten dürfte, wenn man die eigne Leitfähigkeit der Säure für den Einfluss der Reibung auf die Ionenbeweglichkeiten korrigiert.

Eine solche Korrektion hat wohl zuerst Ostwald[1]) angebracht, indem er, speziell für Buttersäure, die gefundene Leitfähigkeit mit dem Wert der innern Reibung der Lösung [Wasser = 1] multiplizierte. Eine etwas andere Korrektion brachte Arrhenius[2]) an. Beide Vorschläge haben jedoch kaum das gewünschte Ziel erreicht.

Gestützt auf die Resultate der Wolfschen Versuche hat Abegg[3]) die Leitfähigkeit der Essigsäure mittels des D-Wertes korrigiert, ein Verfahren, welches auch ganz plausibel erscheint; denn wenn man die Ionenbeweglichkeiten eines in dem Essigsäure-Wassergemisch gelösten Elektrolyten korrigieren kann durch die Anwendung einer Konstante, die nur von dem Medium abhängt, so liegt es nahe, die Beweglichkeit der Ionen, resp. die Leitfähigkeit des Mediums selbst mit demselben Faktor zu korrigieren. Man findet auch in der Tat, dass die Dissociationskonstante dann viel weiter reicht als vorher, worauf weiter unten zurückgekommen werden soll.

Die Anwendung geschieht dann wie folgt:

$$\varkappa\,(\text{Säure}) = 0{\cdot}001614^{4}).\varkappa_{\text{korr.}} = 0{\cdot}001614\,[1 + 0{\cdot}085.1{\cdot}254]$$
$$= 0{\cdot}001786.$$

Hieraus: $\alpha = 3{\cdot}58.10^{-3}$ und: $K = 1{\cdot}62.10^{-5}$.

Berechnen wir $\varkappa_2$, so erhalten wir 0·000414, während vorher der Wert 0·000473 resultierte. Es sind dann:

$$\varkappa' = 0{\cdot}002010 + 0{\cdot}000414 = 0.002424$$

und $\varkappa'' = 0{\cdot}002165, \qquad \varkappa_{\text{gef.}} = 0{\cdot}002149.$

Die Übereinstimmung ist also bedeutend besser.

In genau derselben Weise sind noch die Versuche 2 und 1 berechnet worden. Das Resultat enthält die Tabelle 3.

Tabelle 3.

0·025-Na-Acetat + n-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa'$	$\varkappa''$	$\varkappa$ (gef.)	δ	Δ
1	5·016	0·002010	0·000702	0·002712	0·001562	0·001874	— 0·000312	— 19·95
2	2·508	0·002010	0·000664	0·002674	0·002014	0·002136	— 0·000122	— 4·56
3	1·254	0·002010	0·000414	0·002424	0·002165	0·002149	+ 0·000016	+ 0·74

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 282 (1888).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 487—511 (1892).

[3]) Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 118 (1902).

[4]) Siehe Tabelle 1. Der Wert gilt für $n = 1{\cdot}254$.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die jetzt berechneten Werte zu klein sind, d. h. dass die Korrektion zu gross war, oder mit andern Worten, dass der D-Wert mit steigender Konzentration abzunehmen scheint. Dass dies wirklich der Fall ist, hat auch Wolf aus seinen *NaBr*-Essigsäuregemischmessungen gefunden. Er fand nämlich für:

$n = 1{\cdot}88$	$D = 8{\cdot}4$
$n = 0{\cdot}94$	$D = 8{\cdot}53$
$n = 0{\cdot}47$	$D = 8{\cdot}56$
$n = 0{\cdot}235$	$D = 8{\cdot}63.$

Da Wolfs Messungen sich nur bis zu $n = 1{\cdot}88$ erstreckten, schien es wünschenswert, eine genaue Versuchsreihe mit *NaBr* als gutem Elektrolyten anzustellen, und daraus die D-Werte für die höhern Essigsäurekonzentrationen zu ermitteln. Die ersten Versuche lieferten schwankende Zahlen, doch war deutlich zu ersehen, dass für $n = 5$ D etwa 7 bis 7·5 betrug. Die Versuche wurden sorgfältig wiederholt, und die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Es musste eine neue Säure dargestellt werden, und man sieht, dass bei dieser die Leitfähigkeiten ca. 0·5% kleiner sind als bei der erst benutzten. Das lässt sich leicht erklären, da diese zweite Säure ganz neu von Kahlbaum geliefert wurde, während die erste schon längere Zeit im organischen Saal des hiesigen Instituts gestanden hatte. Es ist aber kaum möglich, dass die ersten Versuche hierdurch viel gelitten haben, und sie sind deshalb nicht wiederholt worden.

Tabelle 4.

0·025 *NaBr* + n-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa$ (Säure)	$\varkappa$ (*NaBr*)	Summa	$\varkappa$ (Gemisch)	Diff.	D
11	5·111	0·001621	0·002833	0·004454	0·003382	0·001072	7·4
12	2·555	0·001858	0·002833	0·004688	0·004080	0·000608	8·42
13	1·277	0·001610	0·002833	0·004443	0·004107	0·000336	9·3
14	0·639	0·001252	0·002833	0·004095	0·003921	0·000164	9·05
15	0·319	0·000923	0·002833	0·003756	0·003668	0·000088	9·75
16	0·159	0·000663	0·002833	0·003496	0·003453	0·000043	9·55

Aus der Tabelle ist die Abnahme der D-Werte mit zunehmender Säurekonzentration leicht zu ersehen. Der Mittelwert aus den Versuchen 14, 15 und 16 ist 9·45. Da ein kleiner Fehler bei der Bestimmung der einzelnen Leitfähigkeiten in diesem Gebiet einen grossen Einfluss auf den D-Wert ausübt, so ist es wohl gestattet anzunehmen, dass für diese Versuche D konstant und gleich 9·45 ist.

Die Resultate dieser Messungen sind in der Figur 2 aufgezeichnet. Beim Vergleich der vorliegenden Zahlen mit denen von Wolf sieht

man, dass mein D-Wert (9·45) beträchtlich (10%) grösser als der von Wolf gefundene (8·5) ist. Wolf betont jedoch ausdrücklich, dass seine n-Werte (daher auch die D-Werte) nicht exakt sind; deshalb dürften meine Versuche als besser gelten. Dagegen hat Wolf die Konzentration seines *NaBr* sehr genau bestimmt, was ich nicht getan habe, da man sie nicht zu kennen braucht, sondern nur die Leitfähigkeit der Lösung.

Die Essigsäurekonzentrationen sind an der stärksten Säure genau mit Barytlösung und Phenolphtaleïn ermittelt worden, während die andern durch Verdünnung in den vorher kalibrierten Messgeräten dargestellt wurden.

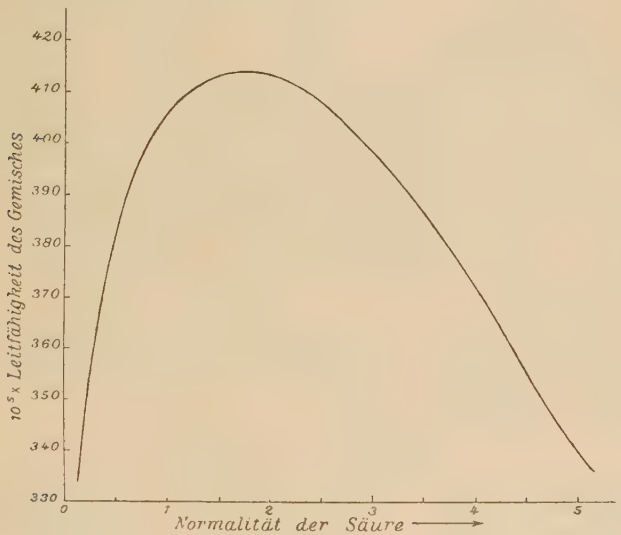

Fig. 2.

Mit dem neuen D-Wert ist nun der Versuch 1 nochmals berechnet worden. Das Resultat war $\varkappa'' = 0{\cdot}001665$, was dem gefundenen Wert 0·001874 näher kommt, aber immer noch sehr davon abweicht, was natürlich jetzt durch die Ungültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für diese Konzentrationen zu erklären ist.

Um über die Konstanz der D-Werte auch für andere starke Elektrolyte überzeugt zu sein, wurde in genau derselben Weise wie vorher eine weitere Versuchsreihe mit 0·05 n-*KCl* angestellt. Diese Versuche bestätigen die frühern D-Werte in befriedigender Weise und beweisen die grössere Zuverlässigkeit der vorliegenden Bestimmungen gegenüber denen von Wolf. Sie sind in der Tabelle 5 niedergelegt.

Tabelle 5.

0·05 *KCl* + *n*-Essigsäure.

Versuch	*n*	*x* (Säure)	*x* (*KCl*)	Summa	*x* (Gemisch)	*D*
17	2·555	0·001855	0·006655	0·008510	0·007057	8·56
18	1·277	0·001610	0·006655	0·008265	0·007446	9·53
19	0·639	0·001252	0·006655	0·007907	0·007509	9·37
20	0·319	0·000923	0·006655	0·007578	0·007378	9·42

Stellen wir diese Resultate mit denen aus Tabelle 4 zusammen, so erhalten wir Tabelle 6, woraus die allgemeine Übereinstimmung ersichtlich ist.

Tabelle 6.

	n =	2·555	1·277	0·639	0·319
D	0·025 *NaBr*	8·42		9·41	
	0·05 *KCl*	8·56		9·44	

Es stellt sich nun unmittelbar die Frage auf: Hat dieser *D*-Wert wirklich eine Bedeutung? Mit andern Worten, gilt er auch für andere Acetatkonzentrationen, oder war es ein blosser Zufall, dass sich die Versuche mit 0·025 *n*-Acetat so gut haben berechnen lassen?

In Beantwortung dieser Frage wurden Versuche mit 0·05 *n*- und 0·01 *n*-Acetat gemacht, woraus zu erkennen ist, dass die Antwort bejahend lautet.

Die Tabellen 7 und 8 sowie die Figur 3 enthalten die Versuchsergebnisse. Ferner sind noch in der Figur die Werte für 0·025 *n*-Acetat zum Vergleich aufgetragen.

Tabelle 7.

0·05-Acetat + *n*-Essigsäure.

Versuch	*n*	*x* (Acetat)	*x* (Gemisch)
21	5·111	0·003838	0·002809
22	2·555	0·003838	0·003354
23	1·277	0·003838	0·003601
24	0·639	0·003838	0·003728
25	0·319	0·003838	0·003796
26	0·159	0·003838	0·003810

Tabelle 8.

0·01-Acetat + *n*-Essigsäure.

Versuch	*n*	*x* (Acetat)	*x* (Gemisch)
27	5·111	0·000832	0·001478
28	2·555	0·000832	0·001614
29	1·277	0·000832	0·001424
30	0·639	0·000832	0·001201
31	0·319	0·000832	0·001047
32	0·159	0·000832	0·000944

Interessant ist in den drei untersuchten Fällen die Verschiebung des Leitfähigkeitsmaximums, welches bei 0·05-Acetat nicht mehr auftritt. Hieraus muss man folgern, dass in diesem Fall die Dissociation der Essigsäure, infolge des Vorhandenseins einer grössern Anzahl Acetylionen, die aus der Spaltung des Acetats entstanden sind, so weit zurückgedrängt wird, dass die Säure an der Elektrizitätsleitung kaum mehr teilnimmt und nur noch verzögernd auf die Beweglichkeiten der $Na^{\cdot}$- und $CH_3 . COO'$-Ionen wirkt. Diese Vermutung wird auch durch die theoretischen Berechnungen bestätigt. Um diese ausführen zu können muss man natürlich den Dissociationsgrad des Acetats kennen, der aber leider ganz unsicher ist.

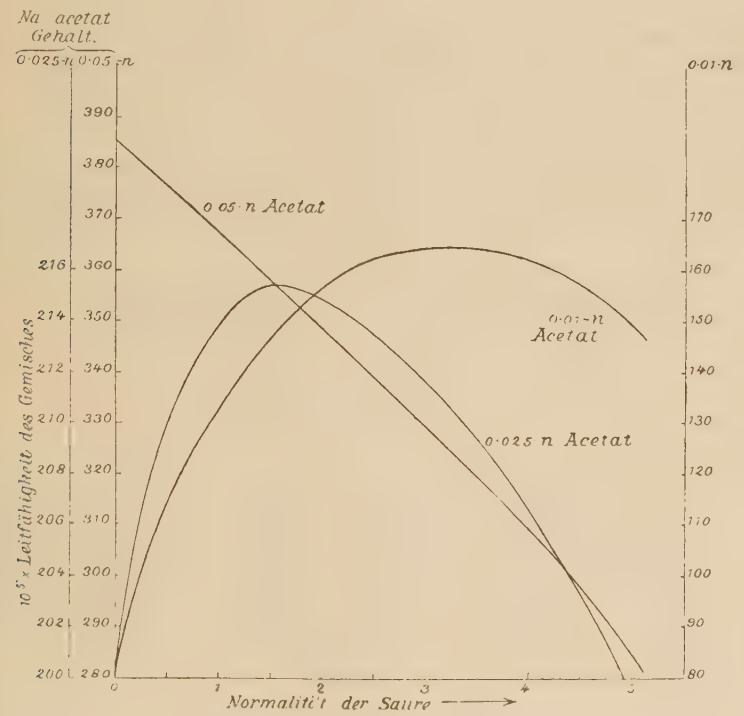

Fig. 3.

Für $n = 0{\cdot}05$ ist nach Kohlrausch und Holborn[1]) $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha = 82{\cdot}2\,\%$, welcher Wert aber nach Jahn mehr als $10\,\%$ zu hoch ist. Wir wollen daher $\alpha = 72\,\%$ setzen.

Für $n = 0{\cdot}01$ ist nach Kohlrausch und Holborn[1]) $\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha = 91{\cdot}2\,\%$,

[1]) Loc. cit.

während Bredigs[1]) und Ostwalds[2]) Messungen den Wert 93% liefern. Dieser ist wohl auch zu hoch, und es soll daher für die Berechnungen $\alpha = 90\%$ angenommen werden.

Mit diesen Werten sind nun die Versuche 21 bis 32 berechnet worden, unter Benutzung folgender D-Werte:

Für	24—25 und 30—32	$D = 9{\cdot}45$
	23 und 29	$D = 9{\cdot}3$
	22 und 28	$D = 8{\cdot}42$
	21 und 27	$D = 7{\cdot}4$.

Die Tabellen 9 und 10 enthalten die gewonnenen Zahlen. Die Bezeichnungen $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa'$ und $\varkappa''$ haben dieselbe Bedeutung wie die der Tabelle 2.

Bei der Unsicherheit des Betrags α des Na-Acetats, welche sich bei den höhern Konzentrationen bedeutend geltend machen kann, muss die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten als eine recht gute angesehen werden.

Die Dissociationskonstante (K) der Säure ergibt sich aus diesen Messungen zu $1{\cdot}75 . 10^{-5}$, also etwas kleiner als bei den ersten Versuchen.

Nur bei den Versuchen 21 bis 23 und 27 bis 28 wurde die Säureleitfähigkeit, entsprechend den frühern Überlegungen, mittels des D-Werts korrigiert und dann daraus ein neues K ermittelt.

Tabelle 9.

0·05 - Na - Acetat + n - Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa'$	$\varkappa''$	$\varkappa$ gef.
21	5·111	0·003838	0·000349	0·004187	0·002670	0·002809
22	2·555	0·003838	0·000289	0·004127	0·003247	0·003354
23	1·277	0·003838	0·000246	0·004084	0·003598	0·003601
24	0·639	0·003838	0·000123	0·003961	0·003723	0·003728
25	0·319	0·003838	0·000062	0·003900	0·003782	0·003796
26	0·159	0·003838	0·000031	0·003869	0·003801	0·003801

Tabelle 10.

0·01 - Na - Acetat + n - Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa'$	$\varkappa''$	$\varkappa$ gef.
27	5·111	0·000832	0·001422	0·002254	0·001400	0·001478
28	2·555	0·000832	0·001418	0·002250	0·001576	0·001614
29	1·277	0·000832	0·000803	0·001635	0·001441	0·001424
30	0·639	0·000832	0·000483	0·001315	0·001236	0·001201
31	0·319	0·000832	0·000241	0·001703	0·001041	0·001047
32	0·159	0·000832	0·000120	0·000952	0·000838	0·000944

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

c. Weitere Überlegungen.

Bei Einführung der kleinern Korrektion ($D = 7{\cdot}4$) für die Dissociationskonstante hat es sich gezeigt, dass die so berechnete Leitfähigkeit des Gemisches immer noch überkorrigiert war — also D zu gross. Es könnte daher ganz interessant sein, den hierzu gehörigen D-Wert zu ermitteln unter der Annahme, dass die ganze Berechnungsweise gerechtfertigt ist. Die Überlegung gestaltet sich kurz wie folgt:

$$\varkappa\,(\text{Säure}) = 0{\cdot}001640\;(n = 5{\cdot}016).$$

Setzen wir: $D_{|100} = x,$

so ist: $\text{korr. } \varkappa\,(\text{Säure}) = 0{\cdot}001640\,[1 + 5{\cdot}016\,x].$

Hieraus:

$$\alpha = \frac{0{\cdot}001640}{0{\cdot}397\,.\,5{\cdot}016} + \frac{0{\cdot}001640\,x}{0{\cdot}397}$$
$$= 0{\cdot}000825 + 0{\cdot}00412\,x.$$

Nun ist: $$K = \frac{\alpha^2 n}{1 - \alpha}.$$

Der Einfachheit wegen kann $1 - \alpha = 1$ gesetzt werden, da α sehr klein ist, und ferner können in erster Annäherung die Potenzen x^2 und x^3 im Vergleich zu x (da $x < 1$) vernachlässigt werden.

Es folgt:

$$K = [(0{\cdot}000825)^2 + 2\,x\,(0{\cdot}000825\,.\,0{\cdot}00412)]\,5{\cdot}016$$
$$= 3{\cdot}41\,(1 + 10\,x).10^{-6},$$

und: $$\varkappa_2 = \frac{3{\cdot}41\,(1 + 10\,x).10^{-6}.0{\cdot}397.5{\cdot}016}{0{\cdot}025.0{\cdot}78}$$
$$= 3.50\,(1 + 10\,x).10^{-4}.$$

Hieraus: $\varkappa' = \varkappa_2 + 0{\cdot}002010 = 0{\cdot}002360 + 3{\cdot}5.10^{-3}\,x,$

und: $\varkappa'' = \varkappa'\,(1 - 5{\cdot}016\,x) = 0{\cdot}002360 - 0{\cdot}008300\,x.$

Gefunden wurde: $\varkappa'' = 0{\cdot}001874,$

woraus folgt: $x = 0{\cdot}0589$ oder $D = 5{\cdot}89.$

Führt man diesen Wert ein, so ergibt sich der berechnete Wert von $\varkappa''$ zu 0·001827. Um diesen D-Wert hervorzurufen, hätte die Leitfähigkeit des Gemisches 0·003632 statt 0 003382 sein müssen, d. h. um ca. 7·4 % höher, was ja aber unmöglich den Versuchsfehlern zugeschrieben werden kann.

Hieraus ist zu schliessen, dass dem D-Wert nur insofern eine Bedeutung beizulegen ist, als er ein Mass für den verzögernden Einfluss der Essigsäure, als Lösungsmittel betrachtet, ist, und nicht zur Korrektion des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes dienen kann.

In dem Vorhergegangenen ist stillschweigend angenommen worden, dass der Dissociationsgrad der Salze durch die Anwesenheit der Essig-

säure nicht geändert wird. Diese Annahme ist aber nur angenähert richtig, da die Dissociation in dem neuen Lösungsmittel sicher eine andere ist als in Wasser, wegen der viel geringern Dielektrizitätskonstante der Essigsäure (10) im Vergleich zu der des Wassers (80). Hoffmeister[1]) hat nun gefunden, dass in einem Gemisch von 1 *n*-Essigsäure und 1 *n*-*Na*-Acetat der Dissociationsgrad[2]) des Acetats kaum geändert wird, und dass die Dissociation der Säure fast bis auf 0 gebracht wird, denn es konnte keine merkbare Wasserstoffionenkonzentration nachgewiesen werden.

Bei sehr stark dissociierten Salzen scheint es deshalb berechtigt anzunehmen, dass jedenfalls bis zu einer ziemlich hohen Säurekonzentration (etwa 2 *n*) die Säure keinen Einfluss auf den Dissociationsgrad des Salzes ausübt. Für die höhern Konzentrationen muss man aber wohl einen solchen Einfluss annehmen, da die berechneten Werte mit den gefundenen nicht übereinstimmen, und zwar ist die Differenz gerade in der Richtung, wie man es dann erwarten würde. Unter der Annahme, dass $D = 7{\cdot}4$, für Essigsäure $n = 5{\cdot}111$, lässt sich der Dissociationsgrad des Acetats bei einer Konzentration von $0{\cdot}05\,n$ zu $39{\cdot}6\,\%$ berechnen[3]), also etwa die Hälfte des zuerst angenommenen Werts. Indessen scheint es ganz unmöglich, dass α so weit heruntersinken kann, und der Mangel an Übereinstimmung ist wohl wesentlich auf das Versagen des Verdünnungsgesetzes bei hohen Konzentrationen zurückzuführen. Es ist schon oben auf die Anwendung des D-Werts zur Korrektion der eignen Leitfähigkeit der Säure aufmerksam gemacht worden.

Tabelle 11.

Dissociationsgrade und -konstante der Essigsäure.

n	$\varkappa$	D	$\varkappa$ (korr.)	$10^4 . \lambda$	$10^4 . \lambda$ (korr.)	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha$	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ (korr.) $= \alpha$ (korr.)	$10^5 . K$	$10^5 . K$ (korr.)
5·111	0·001621	7·4	0·002212	3·17	4·32	0·0799 %	0·109 %	0·326	0·61
2·555	0·001855	8·4	0·002257	7·25	8·82	0·183	0·222	0·861	1·26
1·277	0·001610	9·3	0·001799	12·60	14·05	0·318	0·354	1·29	1·56
0·639	0·001252	9·45	0·001327	19·62	20·72	0·495	0·522	1·57	1·75
0·319	0·000923	9·45	0·000948	28·90	29·70	0·727	0·749	1·70	1·80
0·159	0·000663	9·45	0·000674	41·70	42·20	1·05	1·01	1·77	1·80

In der Tabelle 11 sind die Werte von α und K für Essigsäure von verschiedenen Konzentrationen zusammengestellt. Sie sind aus den $\varkappa$-Werten berechnet unter Benutzung von:

[1]) Loc. cit. [2]) Aus $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ berechnet.

[3]) Es wird hierbei angenommen, dass die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes für Essigsäure bis zu dieser Grenze reicht.

dem Verhältnis $\frac{\lambda}{\lambda\infty} = \alpha$ (1)

und dem Verhältnis $\frac{\lambda_{\text{korr.}}}{\lambda\infty} = \alpha_{\text{korr.}}$ (2)

Bei (2) sind die Leitfähigkeiten ($\varkappa$) mit dem D-Wert, der auch jedesmal angegeben ist, korrigiert worden. K ist aus der Ostwaldschen Formel berechnet.

Wie man sieht, reichen jetzt die Dissociationsisothermen unter Einführung der D-Werte viel weiter hinaus, wodurch ein weiterer Beweis für die Anschauung geliefert wird, dass der D-Wert prinzipiell nur als Korrektionsfaktor für den verzögernden Einfluss der Essigsäure auf die Beweglichkeiten der in der Lösung vorhandenen Ionen aufzufassen ist.

Bei ca. 0·6 n hört auch mit der D-Korrektion die Konstanz von K auf, offenbar weil hier für die Dissociation der Essigsäure die dissociierende Kraft des Mediums sich ändert. Dass die Essigsäuredissociation gegenüber Änderungen des Mediums empfindlicher ist als die Salze, bei denen noch etwa 2 n-Essigsäure wie Wasser wirkt, ist ein Beleg für den Satz von Arrhenius, dass schwache Elektrolyte von einer Änderung des Lösungsmediums mehr betroffen werden als starke.

Da nun zwischen den Ionenbeweglichkeiten und der innern Reibung ein enger Zusammenhang zu bestehen scheint, so könnte man vermuten, dass vielleicht auch zwischen der innern Reibung und den D-Werten eine Beziehung aufzufinden wäre.

Wolf hat schon in seiner öfters citierten Abhandlung auf eine solche Beziehung hingewiesen, und ich habe versucht, diese Hindeutungen auch auf die höhern Konzentrationen anzuwenden, aber ohne Erfolg. Indessen haben sich andere interessante Beziehungen aufstellen lassen, und der nun folgende zweite Teil dieser Abhandlung soll sich mit diesem Thema beschäftigen.

Zweiter Teil. Innere Reibungen.

1. Geschichtliches.

Unter den ältesten Forschern, die sich mit dem Problem über den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung beschäftigt haben, sind zu nennen G. Wiedemann[1]), Grotrian[2]), Stephan[3]), Grossmann[4]) und Bender[5]). Einige von ihnen glaubten, numerische Beziehun-

[1]) Pogg. Ann. **99**, 221 (1856).
[2]) Wied Ann. **8**, 529—554 (1879).
[3]) Wied. Ann. **17**, 673—701 (1882).
[4]) Wied. Ann. **18**, 119—135 (1882).
[5]) Wied. Ann. **31**, 872—888 (1887).

gen herauszufinden, andere dagegen nur einen allgemeinen Parallelismus; indessen haben sich die aufgestellten Formeln doch als nicht weiter brauchbar erwiesen.

Arrhenius[1]), der unsere Kenntnisse durch die Aufstellung der Formel $\eta = A^x$, wo η die innere Reibung einer Lösung von der Konzentration x ist, und A eine Konstante, und durch das Herbeischaffen von experimentellem Material zur Prüfung dieser Formel einen beträchtlichen Schritt weitergebracht hat, konnte auch nicht mehr als annähernde Übereinstimmung zwischen der Reibung und der Leitfähigkeit finden, und ebenso ging es Reyher[2]), Lauenstein[3]) und Holland[4]). Zu erwähnen ist aber, dass vor kurzem Massoulier[5]) aus Messungen an Lösungen von $CuSO_4$ in Glycerin-Wassergemischen gefunden hat, dass die Leitfähigkeit und Fluidität bei bestimmten Temperaturen genau parallel verlaufen.

Erst nachdem Wagner[6]) gezeigt hat, dass die Reibung einer Lösung eine ziemlich additive Eigenschaft ist, und erst nachdem man über den Zustand eines Körpers in Lösung genauer orientiert war, konnte etwas bestimmteres über die innere Reibung einer Salzlösung erfahren werden.

Da aber nur in sehr verdünnten Lösungen die Dissociation vollständig ist, und da deswegen in konzentriertern Lösungen noch beträchtliche Mengen ungespaltener Salzmoleküle vorhanden sind, die sich ja auch an der Reibung beteiligen, so muss doch die von Wagner aufgefundene additive Eigenschaft, besonders bei den weniger starken Elektrolyten, z. T. illusorisch sein, denn er arbeitete mit 1-, $^1/_2$- und $^1/_4$-norm. Lösungen, wo die Dissociation manchmal nur eine mässige ist.

Etwas besser scheint der Versuch Eulers[7]) zu sein. Dieser benutzte die Arrheniussche Formel für eine Mischung $\eta = A^x B^y C^z \ldots$ und setzte für x, y und z die Konzentrationen des ungespaltenen Salzes und der Ionen. Nun ist aber $y = z$, und da in vielen Fällen z. B. KCl, Kation und Anion nahezu gleiche Ionenreibung haben, vereinfacht sich dann die Formel zu $\eta = A^x B^{2y}$. Auf diese Weise versuchte Euler die Reibung der Ionen zu berechnen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 285—298 (1887).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 744—757 (1888).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 417—434 (1892).
[4]) Wied. Ann. **50**, 261—292 (1893).
[5]) Compt. rend. **130**, 773—775 (1900).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 31—52 (1889).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 536—542 (1898).

Man muss gestehen, dass wegen der komplizierten Natur des Reibungsmechanismus bis jetzt eigentlich wenig erreicht worden ist.

Euler konnte nachweisen, dass zwischen Ionenreibung und Ionenbeweglichkeit ein inniger Zusammenhang besteht, was auch schliesslich zu erwarten ist.

Arrhenius[1]) zeigte, dass durch Zufügung schon einer verhältnismässig kleinen Menge eines Nichtleiters oder eines schlechten Leiters (z. B. Essigsäure) die Reibung des Wassers oder vielmehr der Lösung beträchtlich zunimmt. Dabei ist es gleichgültig, ob der Nichtleiter selbst eine geringere oder grössere Reibung besitzt als das Wasser.

In den meisten Fällen, wo der Nichtleiter eine mit dem Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit ist, geht die Reibungskurve durch ein Maximum.

Graham[2]) hat dies an Essigsäure-Wassergemischen konstatiert und Traube an den Fettsäuren und Alkoholen.

Traube[3]) fand noch, dass sich das Maximum mit der Temperatur verschiebt, und dass es auch mit steigender Temperatur immer flacher wird.

Wichtig ist noch die Bemerkung von Arrhenius, dass scheinbar nur in den Fällen, wo der eine Bestandteil Wasser ist, diese Gesetzmässigkeiten auftreten. So wird z. B. die Reibung von Äthylalkohol durch Zusatz von Methylalkohol oder Äther nicht vergrössert, sondern verringert. Aus dem nun folgenden wird die Möglichkeit, eine Erklärung für diese Eigentümlichkeiten zu geben, hervorgehen.

2. Experimentelles.

Was nun den Zusammenhang zwischen dem im ersten Teil untersuchten *D*-Wert und der innern Reibung betrifft, so fand Wolf folgendes.

Vergleicht man die Zahlen der Tabelle

n	η	$d = Dn/_{100}$
0·0292	1·004	0·2
0·234	1·029	1·9
0·467	1·0565	4·0
0·935	1·107	7·3

so erkennt man, dass die Leitfähigkeitsabnahme $^2/_3$ der Reibungszunahme (in Prozenten) beträgt. Ferner erklärt Wolf die Abnahme des *D*-Wertes mit steigender Konzentration dadurch, dass die Reibung nicht der Kon-

[1]) Loc. cit.
[2]) Lieb. Ann. **123**, 90—112 (1862).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 871—892 (1886).

zentration der Säure proportional ist, sondern zuerst schneller und dann langsamer zunimmt. Ich habe versucht, diese Beziehung auf noch höhere Konzentrationen anzuwenden, aber, wie schon bemerkt, war dieser Versuch erfolglos.

Die zur Verfügung stehenden Messungen waren die von Reyher, die aber nur bis zu einer Konzentration von 1-norm. reichten, und die alten Versuche von Graham, die sich über das ganze Konzentrationsgebiet von 100% Wasser bis 100% Säure erstreckten. Erst nach Beendigung meiner Arbeit kam ich auf die Abhandlung von Traube. Seine Messungen fangen jedoch erst bei 10% Säure (ca. 1·6-norm.) an und waren bei den Temperaturen von 20, 30, 40, 50 und 60° angestellt.

Meine Versuche erstrecken sich über ein Intervall 0—10-norm., und da das Maximum bei etwa 13—14-norm. auftritt, so sind sie auf der Wasserseite des Maximums geblieben.

Die Ausführung der Messungen geschah nach der bekannten Methode von Ostwald.

Alle Messungen gelten für eine Temperatur von 25°, und es wurde für ihre Konstanz sorgfältig gesorgt, da der Temperaturkoeffizient der Reibung ein grosser ist, im Durchschnitt etwa 2% pro 1°.

Zufällig war die Ausflusszeit für Wasser genau 500 Sek. bei dem einen Apparat; bei dem andern 506.

Spezifische Gewichte wurden mittels eines Sprengel-Ostwald-Pyknometers bestimmt und sind alle auf Wasser = 1·000 bei 25° bezogen.

Die Zeiten sind nur bis auf Sekunden beobachtet worden, obgleich das Chronometer noch die Ablesung von $^1/_5$ Sek. gestattete, denn es hat sich gezeigt, dass bei solchen langen Zeiten (>8 Min.) die Fünftelsekunden völlig illusorisch sind. Ebenso scheinen bei Reyhers Messungen die Hundertstelsekunden ziemlich bedeutungslos zu sein. Die Resultate der Messungen an Essigsäure-Wassergemischen sind in der Tabelle 12 enthalten und in der Figur 4 aufgetragen.

Tabelle 12.

Essigsäure.

n	Spez. Gew.	Zeit	η	η (ber.)	η' (ber.)
10·222	1·0636	1084	2·0384	2·205	2·0384
5·111	1·0386	784	1·5097	1·484	1·5192
2·555	1·0204	637	1·2485	1·218	1·2596
1·277	1·0103	565	1·1118	1·110	1·1298
0·639	1·0051	531	1·0566	1·051	1·0649
0·319	1·0026	514	1·0253	1·025	1·0324
0·000	1·0000	500	1·0000	—	—

Vergleicht man diese Werte mit denen von Reyher, so sieht man, dass letztere etwas grösser sind. Die Erklärung hierfür kann in zwei verschiedenen Richtungen gesucht werden. Entweder war Reyhers Kapillarrohr nicht völlig rein, oder aber war die Temperatur bei meinen Versuchen etwas höher als bei Reyhers. Letztere Auffassung scheint die richtigere zu sein (s. w. u.) Aus der Kurve ist ersichtlich, dass nach 1-norm., die Reibung sich mit der Konzentration fast linear ändert.

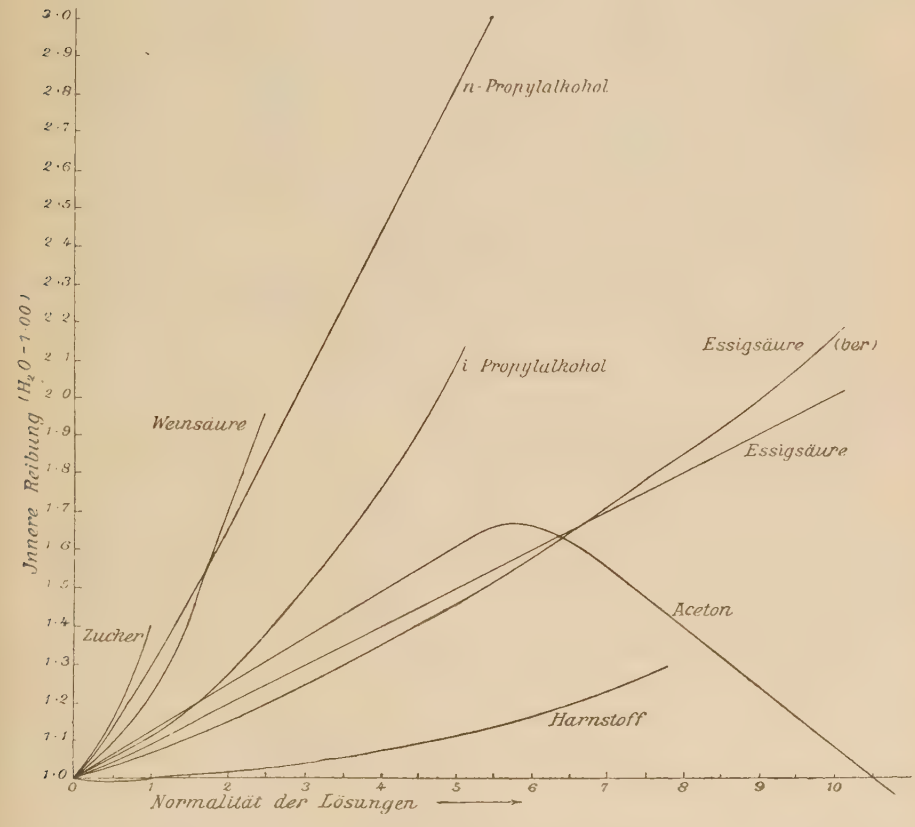

Fig. 4.

Die Arrheniussche Formel versagt vollständig. In der Spalte η (ber.) sind die nach der Formel $\eta = A^a$ berechneten Werte angegeben. Zur Ermittlung von A wurde der Versuch mit 0·319-norm. Säure benutzt.

Es ist also $1{\cdot}0283 = A^{0{\cdot}319}$, oder $\log A = 0{\cdot}03355$ und $A = 1{\cdot}080$. Diese berechneten Werte sind auch in der Figur eingetragen,

woraus ersichtlich ist, dass die Reibung zuerst schneller und dann langsamer zunimmt, als es die Formel von Arrhenius verlangt.

Arrhenius hatte auch damals die Formel aus nur zwei Bestimmungen an jeder Substanz, also für drei Werte, da für $n = 0$, $\eta = 1{\cdot}000$ ist, abgeleitet, und wenn man sie auf mehrere Bestimmungen anwendet, so ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten nie sehr gut. Z. B. Reyher gibt folgende Tabellen für Essigsäure, und Lauenstein für *Na*-Acetat [aus Reyhers Messungen.]

	Essigsäure		*Na*-Acetat	
	η (beob.)	η (ber.)	η (beob.)	η (ber.)
$n = 1$	1·1131	1·1228	1·3915	—
$n = {}^1/_2$	1·0596	—	1·1806	1·1796
$n = {}^1/_4$	1·0304	1·0294	1·0889	1·0861
$n = {}^1/_8$	1·0171	1·0146	1·0439	1·0422

Dass die Formel auch schon für 2-norm. Lösungen in den meisten Fällen nicht gilt, hat bereits Abegg[1]) bemerkt.

Gestützt auf die Beobachtung, dass für Essigsäure die Kurve der gefundenen Werte grösstenteils fast geradlinig verläuft, habe ich nach der linearen Formel $\eta = 1 + an$ die Werte für die andern Konzentrationen berechnet. Es sind diese die Werte in der Rubrik η' (ber.). Man sieht, dass über das ganze Konzentrationsgebiet diese Formel jedenfalls ebensogut, wenn nicht noch besser, die Versuchsresultate wiedergibt als die Formel von Arrhenius.

Man würde auch geneigt sein, *a priori* eine lineare Funktion zu erwarten, d. h. man würde erwarten, dass die Reibung einer Lösung ihrer Konzentration proportional sein soll. Da bei Essigsäure das nicht der Fall ist, so schien es, dass sehr wahrscheinlich, beinahe sicher, die Abweichungen von der geraden Linie $\eta = 1 + an$ auf die Dissociation zurückzuführen seien.

Um dieser Vermutung näher zu kommen, wurde eine Reihe von Zuckerlösungen, wo eine Dissociation nicht anzunehmen ist, untersucht in der Hoffnung, dass die gerade Linie sich hier besser sehen lassen würde.

Die Resultate sind in der Tabelle 13 zusammengestellt, sowie auch die nach der exponentiellen Funktion berechneten Werte η (ber.), und die nach der linearen Formel berechneten η' (ber.)

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass sowohl die exponentielle als die lineare Formel gänzlich versagen. Sie geben nicht einmal ange-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 248—264 (1893).

nähert die gefundenen Werte wieder. In der Spalte A sind die Werte des Faktors A der Formel $\eta = A^n$ für jede Lösung berechnet, wie man sieht, ist A garnicht konstant.

Tabelle 13.

Zucker.

n	Spez. Gew.	η	η (ber.)	η' (ber.)	A
1·00	1·0650	1·4028	1·101	1·4028	1·403
0·50	1·0322	1·1622	1·049	1·2014	1·346
0·25	1·0160	1·0659	1·024	1·1007	1·292
0·125	1·0077	1·0198	1·012	1·0503	1·127
0·062	1·0036	1·0062	1·006	1·0251	1·101

Hierdurch schien die Unzulänglichkeit der beiden Formeln bewiesen, doch habe ich noch eine Reihe von Versuchen angestellt, und zwar mit Weinsäure. Es ist dies eine sehr geeignete Substanz, da sie die Herstellung einer ziemlich konzentrierten Lösung gestattet, und diese Lösungen eine grosse innere Reibung besitzen.

Die Tabelle 14 enthält die Ergebnisse der Messungen. Die Abkürzungen haben dieselbe Bedeutung wie in den vorhergehenden Tabellen.

Tabelle 14.

Weinsäure.

n	Spez. Gew.	η	η (ber.)	η' (ber.)	A
2·5	1·1640	1·9525	1·373	1·9525	1·307
1·25	1·0822	1·3149	1·171	1·4762	1·245
0·625	1·0424	1·1256	1·082	1·2381	1·208
0·312	1·0221	1·0599	1·040	1·1190	1·204
0·156	1·0110	1·0262	1·0209	1·0595	1·180
0·078	1·0055	1·0100	1·0100	1·0297	1·137

Auch hier zeigen sich die beiden Formeln als ganz unbrauchbar. Es könnte mir vielleicht der Vorwurf gemacht werden, dass, indem ich für die Berechnung der A^n-Werte A aus der am wenigsten konzentrierten Lösung ermittelt habe, eben der ungünstigste Fall gewählt wurde, weil hier der prozentuale Fehler am grössten sein würde. Man sieht aber aus der Spalte A der Tabellen 13 und 14, dass es ziemlich gleich ist, wo man anfängt, denn bei solchen inkonstanten Werten kann man keine Gültigkeit der Formel $\eta = A^n$ auch nur über kleine Konzentrationsintervalle erwarten.

Vergleich mit Gefrierpunktsmessungen.

Es wirft sich nun die Frage auf: Warum sind die Formeln unbrauchbar?

Es scheint sehr plausibel anzunehmen, dass, wenn der Molekularzustand eines gelösten Körpers bei allen Verdünnungen derselbe bleibt, die innere Reibung der Lösung sich als eine lineare Funktion der Konzentration darstellen lassen würde. Da nun eine solche lineare Funktion nicht ausreicht, so ist zu schliessen, dass die Molekülgattung eben nicht dieselbe bleibt. Für Elektrolyte können wir uns auf die Spaltung in Ionen stützen, aber bei solchen Substanzen wie Zucker muss eine andere Erklärung gesucht werden. Es drängt sich dann sofort auf, nachzusehen, wie sich die Gefrierpunktserniedrigungen bei diesen Körpern verhalten. Meines Wissens ist ein derartiger Vergleich noch nicht gemacht worden; er ist aber von grosser Wichtigkeit und kann uns vieles über den Zustand des gelösten Körpers in der Lösung lehren.

Abegg[1]) hat uns eine grosse Menge solcher Beobachtungen in seiner Habilitationsschrift — Studien über Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen — gegeben, unter denen sich auch Versuche an Essigsäure, Weinsäure und Zucker befinden.

Für Essigsäure erhalten wir folgende Zahlen.

Tabelle 15.

Essigsäure (60).

n	1·022	2·116	3·126	5·244
n_1	6·48	14·256	22·368	43·08
t	1·922	4·07	6·252	10·872
M	63·0	65·4	66·9	74·1

Es bedeuten hier:

n die Anzahl g-Moleküle pro 1000 ccm Lösung, d. h. die Normalität,
n_1 die Anzahl g-Substanz pro 100 g Lösungsmittel,
t die Gefrierpunktserniedrigung,
M das aus der Formel:

$$M = E\frac{n_1}{t}$$

berechnete Molekulargewicht,
E wird immer gleich 18·7 gesetzt.

Ich habe n_1 und M jedesmal aus Abeggs Daten berechnet.

Das eigentliche Molekulargewicht der Essigsäure ist 60, woraus ersichtlich ist, dass bei den höhern Konzentrationen Polymerisation eintritt.

Diese Zahlen haben denselben Gang wie die von Arrhenius[2]) für geringere Konzentrationen bestimmten, doch sind ihre absoluten Werte sämtlich höher.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 209—261 (1894).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 491—505 (1888).

Arrhenius Angaben sind wie folgt.

Tabelle 16.

Essigsäure (60).

n	0·135	0·337	0·452	1·403
n_1	0·811	2·025	5·077	8·502
t	0·268	0·655	1·61	2·68
M	56·7	57·7	59·0	59·5

Ich habe wieder n_1 und M berechnet.

Abeggs Zahlen verdienen wohl als die neuern den Vorzug, und sie sollen für die spätern Überlegungen massgebend sein.

Für Weinsäure erhalten wir folgende kleine Tabelle.

Tabelle 17.

Weinsäure (150).

n	0·702	1·404	2·105	2·807
n_1	11·2	23·9	38·4	55·4
t	1·459	3·175	5·355	8·155
M	143·5	140·6	134	126·5

Für Zuckerlösungen haben wir Messungen von Arrhenius[1]).

Tabelle 18a.

Zucker (342).

n	0·0445	0·0947	0·165	0·316	0·494	0·809	1·010
n_1	1·53	3·25	5·7	11·6	18·9	33·6	43·9
t	0·091	0·200	0·337	0·670	1·113	2·057	2·74
M	314	304	316	323	317	306	300

Bei der Weinsäure finden wir eine Abnahme des Molekulargewichts mit steigender Konzentration, und dasselbe trifft auch nach etwa 0·3-norm. bei Zucker zu. Unterhalb dieser Grenze schwanken die Zahlen zu sehr, und dann interessieren uns ja hauptsächlich die höhern Konzentrationen. In beiden Fällen sind aber auch die M-Werte beträchtlich kleiner als die eigentlichen Molekulargewichte (150, resp. 342) der betreffenden Substanzen.

Diese Abnahme des berechneten Molekulargewichts erklärt Arrhenius[2]) durch eine Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen der gelösten Substanz. Diese Anziehung ist proportional dem Quadrat der Konzentration.

Wenn also die Abweichungen der innern Reibungswerte von einer linearen Funktion durch solche Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz zu erklären sind, so müssen wir eigentlich zur

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 51—96 (1892).

Berechnung des Wertes der Konstante a der Formel $\eta = 1 + an$, diejenige Lösung heraussuchen, in welcher die gelöste Substanz sich normal verhält, und müssen dann sehen, nach welchen Richtungen hin die Abweichungen von einer geraden Linie verlaufen.

Aus der obigen Tabelle für Zucker sehen wir, dass es am besten sein wird, die verdünnte Lösung als Ausgangspunkt zu wählen. Schliesslich ist es ja gleichgültig, wo man anfängt, nur dass, wenn man mit den konzentrierten Lösungen anfängt, die Abweichungen dann in einem andern Sinne verlaufen würden, wie man aus der Figur 4 leicht ersehen kann. Das Resultat des Vergleichs giebt die nächste Tabelle (18) wieder.

Tabelle 18b.

Zucker.

	$n = 1$	0·5	0·25	0·125	0·062
η (gef.)	1·4028	1·1622	1·0659	1·0198	1·0062
η (ber.)	1·0992	1·0496	1·0248	1·0124	1·0062
$\delta = \eta$ (gef.) $- \eta$ (ber.)	0·3036	0·1126	0·0411	0·0074	0·0000
$\Delta = \frac{100}{\eta \text{ (ber.)}}$	21·6	9·68	3·86	0·73	—

Wenn wir jetzt diese Δ-Werte mit denen, welche man erhalten würde, unter der Annahme, dass Δ proportional n^2 sei, vergleichen, so erhalten wir die Reihe:

Gefunden	21·6	9·68	3·86	0·73
Berechnet	46·72	11·68	2·92	(0·73)

Jeder der berechneten Werte wird aus dem nächst niedrigen durch Multiplikation mit 4 erhalten, da die Konzentration jedesmal um das Zweifache steigt.

Ausser bei der höchsten Konzentration ist die Übereinstimmung eine recht befriedigende. Mehr als Annäherungen kann man überhaupt nicht verlangen, doch geht klar hervor, dass die prozentigen Unterschiede zwischen dem gefundenen Werte und dem aus der linearen Formel berechneten ziemlich proportional dem Quadrat der Konzentration des gelösten Stoffes sind. Hiernach scheint die gemachte Annahme einigermassen berechtigt zu sein.

Es fragt sich nun, wie die andern Körper — Essigsäure und Weinsäure — sich verhalten. Hier ist einige Vorsicht nötig, denn es kommt jetzt noch der Dissociationsgrad in Betracht.

Bis zu einer Verdünnung von etwa $v = 20$ Liter dissociiert die Weinsäure einbasisch. Die Dissociationskonstante hat den Wert 0·00097, und die hieraus berechneten Werte des Dissociationsgrades α betragen für

$n =$	2·5	1·25	0·625	0·312	0·156	0·078
$\alpha =$	1·97%	2·7%	3·87%	5·4%	7·5%	12%

Es ist hieraus ersichtlich, dass selbst bei 1-norm. Lösung α schon ca. 3% beträgt. Nehmen wir daher nur die vier meist konzentrierten Lösungen, so erhalten wir in genau derselben Weise wie für Zucker die folgende Tabelle.

Tabelle 19.

Weinsäure.

$n =$	2·5	1·25	0·625	0·312
η (gef.)	1·9525	1·3149	1·1256	1·0599
η (ber.)	1·4792	1·2396	1·1198	1·0599
δ	0·4733	0·0753	0·0058	—
Δ	31·9%	6·07%	0·52%	—
Δ (ber.)	(31·9%)	7·97%	1·99%	—

Ich habe hier Δ (ber.) aus der konzentrierten Lösung ermittelt. Man sieht, dass trotz der Dissociation die Übereinstimmung nicht zu verkennen ist.

Aus Tabelle 11 des ersten Teiles geht hervor, dass die Dissociation für 0·159-norm. Essigsäure erst 1·05% beträgt. Wir können daher alle Beobachtungen der innern Reibung gebrauchen.

Die Tabelle 20 enthält die Resultate der Berechnung.

Tabelle 20.

Essigsäure.

$n =$	10·222	5·111	2·555	1·277	0·639	0·319
η (gef.)	2·0384	1·5097	1·2485	1·1118	1·0566	1·0253
η (ber.)	1·8096	1·4048	1·2024	1·1012	1·0506	1·0253
δ	0·2288	0·0949	0·0461	0·0106	0·0060	—
Δ	12·65%	6·75%	3·83%	0·96%	0·57%	—
Δ (ber.)	145·92%	36·48%	9·12%	2·28%	(0·57%)	—
Δ_1 (ber.)	9·12%	4·56%	2·28%	1·14%	(0·57%)	—

Das Verhalten ist hier ein ganz anderes, und zwar sind die Δ-Werte nicht proportional n^2, sondern nahezu proportional n. Unter Δ (ber.) sind die nach der n^2-Formel unter Δ_1 (ber.) die nach der n-Formel berechneten Werte gegeben.

Ich glaube die Bedeutung dieser Tatsache liegt darin, dass sie uns ein Zeichen dafür gibt, dass wir es hier mit einem ganz andern Verhalten der gelösten Substanz zu tun haben. Eben bei der Essigsäure sind auch die aus den Gefrierpunktsmessungen berechneten M-Werte nahezu proportional n und deuten auf Polymerisation hin, d. h. bei der Essigsäure sind die Abweichungen der Werte der innern Reibung von einer geraden Linie lediglich durch Polymerisation bedingt.

Dass Δ_1(ber.) von Δ mit steigender Konzentration immer mehr abweicht, kann entweder durch die Annahme erklärt werden, dass auch eine Anziehung zwischen den Säuremolekülen und den Wassermolekülen stattfindet oder durch das Vorhandensein mehrerer Komplexarten, die dann mit steigender Konzentration immer mehr auftreten.

3. Fortsetzung des experimentellen Teiles und andere Anwendungen der im zweiten Teile gemachten Überlegungen.

Es ist jetzt notwendig, diese Auffassungen auch an andern Körpern näher zu studieren, um sie auf ihre Richtigkeit prüfen zu können. Es wurden deshalb Versuche mit *n*-Propylalkohol, Harnstoff und Aceton angestellt.

Besonders wichtig als Kriterium scheint der *n*-Propylalkohol zu sein, denn nach Abeggs Messungen haben wir es hier mit einem ganz eigenartigen Körper zu tun.

Betrachten wir die folgende Tabelle 21.

Tabelle 21.

n-Propylalkohol (60).

n	1·007	2·015	3·022	4·029	4·407	5·037
n_1	6·54	14·22	23·40	34·50	39·42	48·24
t	1·953	4·263	7·143	9·698	10·12	10·608
M	62·6	62·3	61·3	66·4	72·7	85·0

Wir sehen, dass, obgleich der *n*-Propylalkohol genau dasselbe Molekulargewicht (60) als Essigsäure hat, sein Verhalten ein durchaus anderes ist. Das aus t und n_1 berechnete Molekulargewicht nimmt erst ab und dann rasch zu, oder mit andern Worten, das Verhältnis der osmotischen Arbeit zu n_1 nimmt mit steigender Konzentration erst zu und dann ab. Der zur Verfügung stehende Alkohol war scheinbar nicht ganz wasserfrei. Er hatte bei 17° die Dichte 0·8092, während nach Naccari und Pagliani[1]) diese 0·8002 sein sollte. Von diesem Alkohol wurden 40 ccm bei Lösung (*a*) und 30 ccm bei Lösung (*b*) auspipettiert und in einem Messkolben auf 100 ccm durch Verdünnung mit Wasser gebracht. Diese waren die konzentriertesten untersuchten Lösungen, aus welchen dann durch passende Verdünnung die andern hergestellt waren. Es sind deshalb wahrscheinlich die angegebenen Normalitäten nicht absolute Werte, doch sind sie natürlich alle untereinander vergleichbar. Das spezifische Gewicht der Mischung wurde jedesmal mittels der Mohrschen Wage bestimmt. Trotzdem werden die

[1]) Jahresberichte 1882, S. 63.

Reibungswerte hierdurch wenig gelitten haben, da das spezifische Gewicht schliesslich nur ein Korrektionsglied ist.

Folgende Tabelle 22 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 22.

	Lösung (*a*)	*n*-Propylalkohol.		Lösung (*b*)	
n	Spez. Gew.	η	*n*	Spez. Gew.	η
5·39	0·943	2·995	4·05	0·958	2·447
2·69	0·971	1·912	2·02	0·978	1·653
1·35	0·985	1·407	1·01	0·988	1·287
0·67	0·991	1·188			
0·34	0·995	1·081			

Diese Werte stimmen mit denen Traubes[1]) ganz gut überein. Auch hier wie bei der Essigsäure sind mir die Versuche von Traube erst nach Beendigung der Messungen bekannt geworden.

Wie vorher, soll hier wieder eine Tabelle (23) aufgestellt werden, um die aus der linearen Formel berechneten mit den gefundenen Werte zu vergleichen.

Unter Δ (ber.) befinden sich die Werte von Δ berechnet unter der Annahme, dass Δ linear von *n* abhängt, und unter Δ_1 (ber.) die Werte unter der Annahme, dass Δ proportional n^2 sei.

Tabelle 23.

n-Propylalkohol.

$n =$	5·39	4·05	2·69	2·02	1·35	1·01	0·67	0·34
η	2·995	2·447	1·912	1·653	1·407	1·287	1·188	1·081
η (ber.)	2·196	1·976	1·648	1·488	1·324	1·244	1·162	1·081
δ	0·799	0·471	0·264	0·165	0·083	0·043	0·026	—
Δ%	36·4	23·8	16·05	11·1	6·25	3·46	2·23	—
Δ (ber.)	(36·4)	27·4	18·2	13·7	9·1	6·35	4·55	—
Δ_1 (ber.)	142·72	78·88	35·68	19·7	8·92	4·93	(2·23)	—

Wir sehen, dass bei höhern Konzentrationen als $n = 2$ etwa, die n^2-Berechnungsweise völlig versagt, ebenso weichen die nach der *n*-Berechnungsweise ermittelten Werte bei Konzentrationen unter $n = 2$, von der gefundenen sehr ab.

Zwischen den Konzentrationen $n = 0{\cdot}34$ und $n = 2$ gilt die n^2-Berechnung, zwischen $n = 2$ und $n = 5{\cdot}39$ gilt die *n*-Berechnung, d. h. beide Berechnungen gelten ungefähr bis zu demjenigen Punkt, wo nach Abeggs Messungen die Kurve für die osmotische Arbeit ihre Wendung hat [$n = 3$].

Nach den frühern Betrachtungen müsste der Δ-Wert bis zur Grenze $n =$ ca. 3 sich proportional n^2 verhalten, da das aus *t* berechnete Mole-

[1]) Loc. cit.

kulargewicht scheinbar abnimmt; von dieser Konzentration aufwärts müsste der A-Wert sich linear mit n ändern, da das Molekulargewicht dann zunimmt.

Diese sind nun superponiert, und daher ist leicht verständlich, warum bei der Reibung die Versuchsresultate bei $n = 2$ ihre Bedeutung ändern. Es scheint deshalb, dass bei dem n-Propylalkohol bis zu $n = 3$ die Neigung zur Anziehung zwischen ihm und Wasser grösser ist als die Neigung zur Polymerisation, während nachher das umgekehrte eintritt.

Bekanntlich ist ja der n-Propylalkohol nach den Versuchen von Ramsay und Shields[1]) selbst in reinem Zustand polymerisiert, wie alle Alkohole. Nach diesem ganz eigenartigen Verhalten des n-Propylalkohols und den Resultaten der Reibungsmessungen scheinen die oben ausgesprochenen Auffassungen doch viel richtiges an sich zu haben. Denn gerade, wenn sie sich in einem solchen komplizierten Fall bewähren, ist ein guter Beweis für ihre Richtigkeit gebracht. In allen Fällen gilt die Berechnung natürlich nur angenähert, was auch leicht verständlich ist, denn bei einer solchen Zusammenwirkung von verschiedenen Bedingungen ist es unmöglich, jede Erscheinung vollständig für sich zu trennen.

Der Isopropylalkohol verhält sich wieder anders, und zwar wie Zucker, d. h. sein Molekulargewicht nimmt scheinbar mit steigendem Gehalt ab, oder, was dasselbe ist, das Verhältnis der osmotischen Arbeit zum Prozentgehalt (n_1) steigt mit wachsendem n_1. Traube[2]) hat ganz wenig Messungen bei 20 und 30° angestellt. Aus seinen Daten habe ich durch Interpolation für 30° folgende Werte für η erhalten.

Tabelle 24.

Isopropylalkohol.

n	η
5	2·00
2·5	1·365
1·25	1·136
0·62	1·060
0·31	1·028

Sie sind natürlich ziemlich ungenau, da auf der Kurve zwischen $0 - 7\,n$ nur drei Punkte vorhanden sind. Trotzdem ist nicht zu verkennen, dass die n^2-Berechnung hier zutrifft, während die lineare Berechnung nicht gilt. Das geht aus der Tabelle 25 hervor. Wir haben also hier wieder eine Bestätigung für die Richtigkeit der Auffassungen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433—475 (1893).

[2]) Loc. cit.

Tabelle 25.

Isopropylalkohol.

$n =$ 5	2·5	1·25	0·62	0·31
η 2·00	1·365	1·136	1·060	1·028
η (ber.) 1·448	1·224	1·112	1·056	1·028
δ 0·552	0·141	0·024	0·004	—
Δ% 38·1	11·5	2·10	0·38	—
Δ (ber.) (38·1)	9·5	2·4	0·6	—

Bei den weiter unten mitzuteilenden Versuchen an Gemischen von Essigsäure, Harnstoff und Wasser zeigte sich, dass eine $^1/_5$ norm.-wässrige Harnstofflösung eine kleinere Reibung hat als reines Wasser. Diese Tatsache war deswegen sehr auffallend, da es bis jetzt nur an guten Elektrolyten beobachtet war, dass sie durch kleinere Zusätze die Reibung des Wassers herabsetzen, und für diese ist auch die Erklärung zu finden in der Elektrostriktion.

Ich habe deshalb das Verhalten von Harnstofflösungen näher untersucht.

45 g Harnstoff (von Kahlbaum) wurden in Wasser gelöst und auf 100 cm verdünnt. So entsteht eine 7·5 norm.-Lösung. Die spezifischen Gewichte wurden wieder mittels der Mohrschen Wage bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 26 wiedergegeben, und sehr auffällig ist die sehr kleine Reibung der Lösungen im Vergleich mit andern.

Tabelle 26.

Harnstofflösungen.

n	Spez. Gew.	η
7·5	1·114	1·281
3·75	1·057	1·072
1·875	1·030	1·026
0·937	1·014	1·010
0·469	1·007	1·002
0·234	1·003	0·996
0·117	1·001	0·993
0·058	1·0001	0·995

Es wurden bis jetzt nun vier Körper (Essigsäure, n-Propylalkohol, i-Propylalkohol und Harnstoff) mit demselben Molekulargewicht untersucht, und man sieht, wie äusserst verschieden sie sich verhalten. So z. B. in ca. 5 norm.-Lösung sind die Werte für:

Essigsäure	$\eta = 1{\cdot}5097$ $(n = 5{\cdot}11)$
n-Propylalkohol	$\eta = 2{\cdot}995$ $(n = 5{\cdot}38)$
i-Propylalkohol	$\eta = 2{\cdot}00$ $(n = 5,\ T = 30°)$
Harnstoff	$\eta = 1{\cdot}125$ $(n = 5)$.

Ferner haben wir gesehen, dass die drei ersten Körper bezüglich ihrer Reibung sich so verhalten, wie man es aus Gefrierpunktsbestimmungen erwarten würde, und zwar bei jedem Körper verschieden. Nun ist ein vierter Körper gefunden, der sich auch wieder anders verhält.

In der nächsten Tabelle sind die Werte von η (ber.) für diejenigen Lösungen, deren Reibungskonstante grösser als 1 ist, eingetragen. Auch sind die Werte für Δ (ber.) aus der n^2-Berechnung und Δ_1 (ber.) aus der n-Berechnung beigefügt.

Tabelle 27.

Harnstoff.

$n =$	7·5	3·75	1·875	0·937	0·469
η (gef.)	1·281	1·072	1·026	1·010	1·002
η (ber.)	1·032	1·016	1·008	1·004	1·002
δ	0·249	0·056	0·018	0·006	—
Δ	24·1	5·51	1·78	0·6	—
Δ (ber.)	38·4	9·6	2·4	(0·6)	—
Δ_1 (ber.)	4·8	2·4	1·2	(0·6)	—

Bis zu einer Konzentration von 2-norm. gelten beide Δ ebenso gut, aber bei der höhern Konzentration nur die aus der Annahme, dass Δ proportional n^2 ist, berechneten Werte.

Hieraus würden wir schliessen, dass in den konzentriertern Lösungen eine Anziehung zwischen den Molekülen des Harnstoffs und denen des Wassers stattfindet, und daher, dass bei den Gefrierpunktsmessungen ein ähnliches Verhalten wie beim *i*-Propylalkohol oder beim Zucker sich zeigen muss. Arrhenius[1]) hat die Lösungen bis zu 1 norm. untersucht, und ich habe jetzt noch dazu die 2- und 4 norm.-Lösungen studiert.

Das ganze Verhalten entspricht dem, was man aus dem Verlauf der Reibungskurve voraussagen würde.

Die kleine Tabelle 28 enthält die Resultate.

Tabelle 28.

Harnstoff (60).

	Arrhenius				*Rudorf*	
n	0·104	0·259	0·648	1·080	2·00	4·00
n_1	0·62	1·57	4·01	6·81	13·19	25·44
t	0·209	0·493	1·219	2·018	3·775	7·854
M	55·5	59·5	61·6	63·3	65·1	60·6

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 491—505 (1888).

Man sieht, dass in der Tat nach 2-norm. das berechnete Molekulargewicht abnimmt. Was nun die Werte für die niedrigen Konzentrationen betrifft, so ist es schwer, eine Erklärung für sie zu finden. Ionenladung, daher auch Elektrostriktion (s. w. u.) sind wohl ausgeschlossen. Man könnte vielleicht annehmen, dass sich der Harnstoff in $(NH_4)_2CO_3$ umgewandelt hätte, und da (NH_4)-Salze eine Verminderung der Reibung des Wassers bedingen, so wäre alles erledigt. Doch scheint es kaum möglich, dass bei 25° eine solche Verseifung stattfinden könnte, denn das ist nur möglich bei Gegenwart von gewissen Bakterien, wie Miquel[1]) gezeigt hat, und es ist ziemlich unwahrscheinlich, dass diese anwesend waren. Sonst geht selbst bei 100° die Verseifung in rein wässriger Lösung, d. h. ohne Säure- oder Alkalizusatz, nur ganz langsam vor sich, wie Fawsitt[2]) in seiner vor kurzem erschienenen Arbeit gezeigt hat.

Der ganze Verlauf der Kurve scheint jedoch auf eine Verseifung oder etwas ähnliches hinzudeuten, und sonst ist auch meines Erachtens keine andere Erklärung für diesen vereinzelten Fall zu finden. Ob vielleicht die ausserordentlich grosse Löslichkeit des Harnstoffs etwas damit zu tun hat, kann vorläufig nicht entschieden werden. Ausgeschlossen ist es jedenfalls nicht.

Es wurde nun noch ein Körper bezüglich seiner Reibung in wässriger Lösung untersucht, und zwar Aceton, der insofern Interesse bietet, da er selbst eine Reibungskonstante besitzt, die etwa die Hälfte der des Wassers ist.

Ich habe den Verlauf der Reibungskurve von 100% Wasser bis 100% Aceton verfolgt. Da durch Zusatz von Aceton die Reibung des Wassers erhöht wird, so muss offenbar irgendwo ein Maximum liegen.

Bei 25° ist das Maximum zwischen 5- und 6-norm.

Das benutzte Aceton hatte ein spezifisches Gewicht von 0·793, daher wäre die reine Substanz in Bezug auf sich selbst:

$$\frac{793}{58} = 13{\cdot}65\text{-norm.}$$

Die experimentell erhaltenen Zahlen befinden sich in der Tabelle 29.

Tabelle 29.

Acetonlösungen.

n	Spez. Gew.	η
13·65	0·793	0·648
10·92	0·871	0·917

[1]) Compt. rend. **111**, 397—399 (1890).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 601—629 (1902).

n	Spez. Gew.	η
6·827	0·938	1·568
5·46	0·956	1·667
3·413	0·971	1·418
1·706	0·988	1·211
0·853	0·991	1·106
0·426	0·995	1·044

Abeggs[1]) Messungen für Acetonlösungen sind wie folgt.

Tabelle 30.

Aceton (58).

n	0·5	1·0	2·0	3·0	4·0	5·0
n_1	3·01	6·25	13·57	22·2	32·6	45·4
t	0·92	1·898	4·077	6·55	9·32	12·35
M	61·2	61·6	62·2	63·4	66·2	68·7

Es findet also Polymerisation statt, und daher müssen die Abweichungen der Reibungswerte von der geraden Linie $\eta = 1 + an$ selbst proportional n sein. Nun wollen wir sehen, ob das auch zutrifft.

Tabelle 31.

Aceton.

n	0·426	0·853	1·706	3·413	5·46
η	1·044	1·106	1·211	1·418	1·667
η (ber.)	1·044	1·088	1·176	1·352	1·520
δ	—	0·018	0·035	0·066	0·147
Δ	—	1·65	2·98	4·87	9·66
Δ (ber.)	—	(1·65)	3·30	6·60	10·55

Wir sehen, dass also in der Tat Δ proportional n ist, wodurch noch ein Beleg für die Richtigkeit der Auffassungen gegeben wird.

Natürlich könnten die Versuche beliebig ausgedehnt werden, aber das vorhandne Material zeigt wohl genügend, dass zwischen der innern Reibung einer Lösung und der Konstitution des gelösten Körpers in der Lösung, wie diese durch die Gefrierpunktsbestimmungen bestimmt wird, ein inniger Zusammenhang, und zwar ein solcher, den man rechnerisch verfolgen kann, besteht.

Aus dem bisher Gesagten muss deutlich hervorgehen, dass die innere Reibung einer Lösung ein äusserst kompliziertes Phänomen ist, und daher kann auch keine einfache Formel die Beziehung zwischen Reibung und Konzentration darstellen. Alles scheint aber darauf hinzudeuten, dass die innere Reibung eine lineare Funktion der Konzentration sein würde, wenn in der Lösung bei allen Verdünnungen dieselbe Molekülgattung der gelösten Substanz vorhanden wäre, was aber

[1]) Loc. cit.

scheinbar nie der Fall ist. Die Abweichungen von der linearen Gleichung können entweder durch die Annahme von Polymerisation oder Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz erklärt werden. Bis jetzt ist auch nur der verhältnismässig einfache Fall behandelt worden, wo keine elektrolytische Dissociation vor sich geht. Wenn das aber auch noch dazu kommt, so wird die Sache weit verwickelter. Denn ausser dem Einfluss der Ionen, als Atome betrachtet, kommt noch die Elektrostriktion in Betracht.

Bekanntlich gibt es einige Salze, die aber alle ausgezeichnete Elektrolyte sind, deren Lösungen bei nicht zu grossen Konzentrationen eine kleinere Reibung besitzen als das Wasser selbst. Es ist dies die sogenannte negative Reibung, welche Arrhenius[1]) durch das Vorhandensein von Ionen erklären wollte, ohne aber näher darauf einzugehen.

Drude und Nernst[2]) haben gezeigt, dass die Ionen, ihrer elektrostatischen Ladung zufolge, als elektrisches Feld wirken und daher eine Elektrostriktion bewirken müssen. Euler[3]) hat dies auf die innere Reibung angewendet und die negative Reibung hierdurch erklärt, was auch wohl sicher richtig ist.

Bei der Weinsäure und Essigsäure ist sie sicher auch vorhanden, doch wegen der geringen Dissociation dieser Substanzen wird sie kaum in Betracht kommen. Man kann überhaupt die Veränderung, welche die Elektrostriktion auf die innere Reibung ausübt, nicht ohne weiteres berechnen. Die Ionen, als ungeladene Atome betrachtet, haben sicher eine positive Reibung.

Obgleich die Annahme der Elektrostriktion für die negative Reibung der Elektrolyte eine genügende Erklärung gibt, scheint sie doch kaum in allen Fällen auszureichen, denn es ist gezeigt worden, dass verdünnte Harnstofflösungen auch eine negative Reibung besitzen. Wie man das erklären soll, ist vorläufig kaum einzusehen.

Bei der innern Reibung einer Lösung kommen also in Betracht:

1. Der elektrische Zustand des gelösten Körpers, d. h. ob dissociiert oder nicht.

2. Lose Verbindungen — Anziehungen — zwischen den Molekülen des gelösten Körpers und den Molekülen des Lösungsmittels.

3. Verbindungen zwischen den eignen Molekülen des gelösten Körpers — Polymerisation.

4. Elektrostriktion infolge der Ionenladungen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 285—298 (1887).
[2]) Zeitschr. f. physik Chemie **15**, 79—85 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 536—542 (1898).

Es kann daher sicher keine einfache Formel die Beobachtungen wiedergeben, und wir haben auch gesehen, dass selbst in den einfachsten Fällen, wo es sich nur um Nichtelektrolyte handelt, keine solche Beziehung aufgefunden werden konnte.

Ferner ist es auch klar, dass keine einfache rechnerische Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung und der innern Reibung bestehen kann, und die Bestimmungen einer grossen Anzahl Chemiker und Physiker haben auch keine zu Tage treten lassen.

In allen Fällen haben wir das Wasser als Lösungsmittel betrachtet und den andern Körper als gelöste Substanz. Bei den Flüssigkeiten, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen lassen, könnte aber ebensogut das Wasser als gelöste Substanz betrachtet werden. Bei den sehr hohen Konzentrationen ist es sogar notwendig, dies zu tun. Demgemäss sind auch alle Betrachtungen nur auf diejenigen Lösungen die auf der Wasserseite des Reibungsmaximums liegen, beschränkt worden.

Wir können uns auch aus dem gesagten Klarheit darüber verschaffen, warum Nichtelektrolyte die Reibung des Wassers vermehren, selbst wenn ihre eigne Reibung kleiner als die des Wassers ist, und auch leicht einsehen, warum ein Maximum vorhanden ist.

Aus den schönen Untersuchungen von Ramsay und Shields[1]) geht hervor, dass alle Flüssigkeiten, die bei diesen Reibungsversuchen in Betracht kamen, sich in reinem Zustande associieren oder polymerisieren, und zwar ist der Wert des Associationsfaktor für

Wasser	3·68
Essigsäure	3·62
i-Propylalkohol	2·86
n-Propylalkohol	2·25
Aceton	1·26

Ferner entsteht bei der Mischung dieser Substanzen mit Wasser eine Volumenabnahme und Wärmeentwicklung, d. h. bei der Auflösung geht irgend eine chemische Reaktion vor sich.

Was daraus resultiert, hängt davon ab, ob die Moleküle eine grössere Neigung für sich selbst oder für die Moleküle des Lösungsmittels haben.

Beim Aceton und bei der Essigsäure, sowie auch beim *n*-Propylalkohol in höhern Konzentrationen fanden wir die Neigung zur Polymerisation überwiegend, während beim *i*-Propylalkohol der andere Fall eintrat.

Arrhenius[2]) fand, dass die Reibung des Äthylalkohols durch Zu-

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

satz von Methylalkohol, Aceton oder Äther vermindert wird. Das ist aber nicht mehr wunderlich, denn die drei letztgenannten Körper haben sämtlich eine kleinere Reibung als Äthylalkohol, und es ist kaum anzunehmen, dass irgend was passieren würde, wenn man sie vermischt. Die Moleküle z. B. vom Methylalkohol werden einfach unter den Äthylalkoholmolekülen sich bewegen, ohne sich mit ihnen zu vereinigen, und daher wird sich wohl ziemlich genau die Reibung einer Mischung additiv berechnen lassen.

Wenn man aber Äthylalkohol oder Methylalkohol mit Wasser mischt, so tritt eine Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, und aus den Gefrierpunktskurven, die in Abeggs Abhandlung gegeben sind, schliessen wir, dass sie sich mit Wasser zu einer losen Verbindung vereinigen[1]). Sie sind zwar selbst stark associiert, denn der Associationsfaktor beträgt nach Ramsay und Shields für

Methylalkohol	3·53
Äthylalkohol	2·74

doch sind die Kohäsionskräfte zwischen den Wassermolekülen und den Alkoholmolekülen stärker als die Kohäsionskräfte zwischen den Alkoholmolekülen selbst.

Diese Betrachtungen könnten noch viel weiter geführt werden, doch ist schon genug gesagt worden, um zu zeigen, wie man aus andern bekannten Eigenschaften von Körpern Aufschluss über die innere Reibung von ihren Lösungen, resp. Gemischen gewinnen kann.

Nach diesen Auseinandersetzungen soll wieder zu dem im ersten Teil besprochenen *D*-Wert zurückgekehrt werden.

4. Messungen von Mischungen.

Aus den Resultaten der Reibungsmessungen an Essigsäure allein konnte kaum eine Beziehung zu dem *D*-Werte gefunden werden. Es wurden deshalb einige Versuche über die Reibung von *NaBr*-Essigsäure-Wassergemische angestellt, um zu sehen, ob vielleicht hierdurch was erzielt werden konnte.

Über die innere Reibung von Lösungsgemischen liegt schon eine ganze Anzahl Abhandlungen vor, wie z. B. von Brückner[2]), Mützel[3]) und Kanitz[4]), doch sind bestimmte allgemeinere Resultate nicht erzielt

---

[1]) Siehe diesbezüglich R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, S. 18ff. Christiania 1902.

[2]) Wied. Ann. **42**, 287—309 (1891).

[3]) Wied. Ann. **43**, 15—42 (1891).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 336—357 (1897).

worden. Meine ersten Versuche wurden mit 0·025-norm. *NaBr* angestellt, führten aber zu keinem Ergebnis, da die Ausflusszeiten dieser Lösungen von denen für die wässrige Essigsäure allein nicht merklich verschieden waren; ebenso hatte die *NaBr*-Lösung keine andere Ausflusszeit als reines Wasser. Es ist aber sicher, dass die Zeit nicht grösser war, und da das spezifische Gewicht >1 ist, so muss $\eta < 1$ sein. Ebenso schienen die Lösungen in Essigsäure eine geringere Reibung als die wässrige Essigsäure selbst zu haben. Da nun innerhalb ziemlich weiter Salzkonzentrationsgrenzen der *D*-Wert sich nicht ändert, so habe ich Versuche mit $^1/_8$-norm. *NaBr* gemacht.

Die *NaBr*-Lösung hatte ein spezifisches Gewicht von 1·0071, und eine innere Reibung von 0·9872.

Für dieselbe Lösung fand Reyher[1]) 1·0078 für η, also einen Wert, der grösser als der des Wassers und von meinem etwa $2\,^0/_0$ verschieden sind. Es ist aber sicher, dass $\eta\,(^1/_8\,NaBr) < \eta\,(H_2O)$ ist.

Übrigens sind auch Reyhers Messungen aus andern Gründen bedenklich.

Wenn man sie mit denen von Abegg[2]) und Arrhenius[3]) vergleicht, so findet man zwischen ihnen einen wesentlichen Unterschied. Für Lösungen vom Normalgehalt haben wir z. B. folgende Zahlen für η bei 25°;

	Abegg	*Arrhenius*	*Reyher*
NaCl	1·0781	1·093	1·0973
NaBr	1·0469	—	1·0639
$NaNO_3$	1·0566	1·051	1·0655
KCl	0·9766	0·978	—
KJ	0·9139	0·912	—

Ausser bei *NaCl* stimmen Abeggs Angaben mit denen von Arrhenius ziemlich gut überein, während Reyhers etwa $2\,^0/_0$ davon abweichen. Genau dieselbe Abweichung finde ich auch bei *NaBr*.

Unter diesen Umständen scheint es, als müsse man Reyhers Messungen mit grosser Vorsicht annehmen.

Die Ergebnisse der Gemischmessungen sind in der Tabelle 32 zusammengestellt.

Aus diesen Zahlen sieht man, dass der Einfluss des *NaBr* auf die Reibung der Essigsäure kein konstanter ist, sondern dass die Herabsetzung der innern Reibung für eine bestimmte Konzentration einen Maximalwert erreicht.

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 248—264 (1893).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 285—294 (1887).

Tabelle 32.

$^1/_8$ *NaBr* + *n*-Essigsäure.

n	Spez. Gew.	η	η (Säure)	Diff.	$\frac{100\,(\text{Diff.})}{\eta\,(\text{Säure})}$
5·111	1·0582	1·5066	1·5097	0·0031	0·21
2·555	1·0401	1·2125	1·2485	0·0360	2·97
1·277	1·0284	1·0775	1·1184	0·0409	3·65
0·639	1·0246	1·0353	1·0566	0·0213	2·02
0·319	1·0156	1·0126	1·0253	0·0127	1·24

Es wurden deshalb Versuche mit einem andern Körper, und zwar mit einem Nichtleiter — Harnstoff — angestellt, um zu sehen, ob hier ein ähnliches Verhalten hervortritt.

Die Resultate sind in der Tabelle 33 zusammengestellt. Die Reibung der $^1/_8$-norm. Harnstofflösung war von der des reinen Wassers kaum verschieden, aber doch merklich kleiner (0·9925). Es ist dies eine sehr beachtenswerte Tatsache, denn bisher ist kein Nichtelektrolyt bekannt gewesen, dessen wässrige Lösung eine geringere Reibung als das Wasser besitzt. In dem vorhergegangenen ist schon hiervon die Rede gewesen, und wir brauchen uns daher hiermit nicht länger aufzuhalten.

Tabelle 33.

$^1/_8$ Harnstoff + *n*-Essigsäure.

n	Spez. Gew.	η	η (Säure)	Diff.	$\frac{100\,(\text{Diff.})}{\eta\,(\text{Säure})}$
5·111	1·0408	1·5045	1·5097	0·0052	0·34
2·555	1·0221	1·2513	1·2485	— 0·0102	— 0·81
1·277	1·0115	1·1290	1·1184	— 0·0106	— 0·95
0·639	1·0075	1·0650	1·0566	— 0·0084	— 0·79
0·319	1·0051	1·0313	1·0253	— 0·0060	— 0·58

In diesem Fall ist auch ein Gang bemerkbar, der aber in dem entgegengesetzten Sinne verläuft. Mit Ausnahme des Versuches für $n =$ 5·111 sind die Differenzen immer negativ.

Die nun folgende Tabelle 34 gibt eine Versuchsreihe mit Hydrochinon wieder.

Tabelle 34.

$^1/_{16}$ Hydrochinon + *n*-Essigsäure

n	Spez. Gew.	η	η (Säure)	Diff.	$\frac{100\,(\text{Diff.})}{\eta\,(\text{Säure})}$
5·111	1·0395	1·5311	1·5097	— 0·0214	— 1·42
2·555	1·0230	1·2688	1·2485	— 0·0203	— 1·60
1·277	1·0124	1·1389	1·1184	— 0·0205	— 1·83
0·639	1·0071	1·0744	1·0566	— 0·0178	— 1·69

Der Einfluss hier ist fast ein konstanter, doch ist der Gang in derselben Richtung wie beim Harnstoff.

Ich muss bemerken, dass diese Versuche nicht ganz so genau ausgeführt wurden, als die an den einfachen Substanzen; sie sind jedoch immer, wie ich glaube, genügend exakt, jedenfalls bis zu weniger als 0·5%. Es fragt sich nun, ob man für das verschiedene Verhalten der drei untersuchten Körper eine Erklärung finden kann. In der Figur 5 sind die Werte der letzten Spalte der drei Tabellen mit der

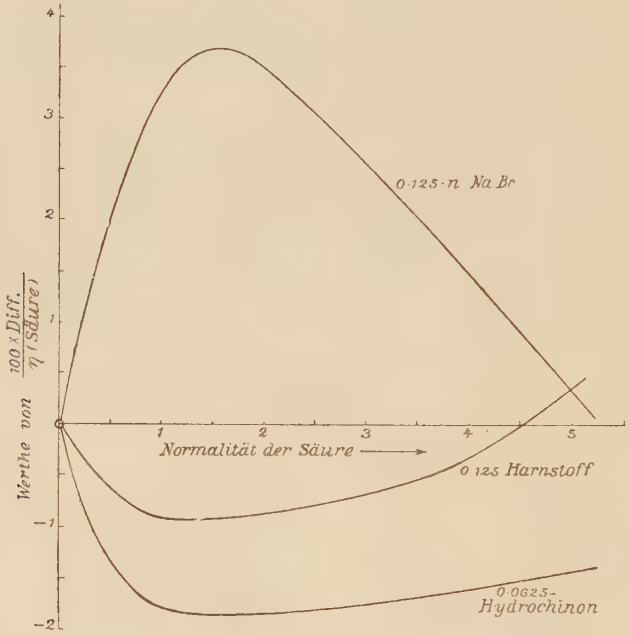

Fig. 5.

Konzentration als Abscissen aufgezeichnet. Man sieht, dass die Kurve für Harnstoff dieselbe Gestalt als die für *NaBr* hat, nur mit dem Unterschiede, dass sie nach der entgegengesetzten Richtung hin gekrümmt ist. Beim Hydrochinon haben wir fast eine gerade Linie mit einer Krümmung in demselben Sinne als bei Harnstoff. Nun wissen wir folgendes:

1. Durch kleine Zusätze von Nichtelektrolyten wird die Reibung des Wassers vermehrt, durch gute Elektrolyte dagegen vermindert.

2. *NaBr* ist ein ausgezeichneter Elektrolyt, Harnstoff so gut wie Nichtleiter, während wir im Hydrochinon einen Körper haben, der zwar besser als Harnstoff, aber immer noch sehr schlecht leitet.

Da nun die Reibungen der *NaBr*-Gemische stets kleiner sind als die der Säuren, während beim Hydrochinon und beim Harnstoff —

ausgenommen die höchste Konzentration — die Gemische eine grössere Reibung, als die Säure selbst besitzen, so scheint hier kein Widerspruch vorhanden zu sein.

Was die Werte der prozentigen Abweichungen selbst betrifft, so müssen diese ja z. T. von den eignen Reibungen der wässrigen Lösungen abhängen.

$^1/_8$ *NaBr*	ist $\eta = 0{\cdot}9872$
$^1/_8$ Harnstoff	$\eta = 0{\cdot}9925$
$^1/_{16}$ Hydrochinon	$\eta = 1{\cdot}0081$.

Die Harnstofflösung hat eine von Wasser wenig verschiedene Reibung, und es ist auch ersichtlich, dass in diesem Fall die prozentigen Differenzen klein sind. Da die Hydrochinonlösung nur halb so konzentriert als die andern war, so ist sie mit ihnen nicht ohne weiteres direkt vergleichbar. Folgendes ist aber bemerkbar: Hydrochinon hat eine Reibung, die $8\,^0/_{00}$ grösser ist als Wasser, *NaBr*, eine die $13\,^0/_{00}$ kleiner ist als Wasser. Die Maximaldifferenz bei Hydrochinon ist 1·83, bei *NaBr* 3·65.

Nun ist $8 : 13 = 1 : 1{\cdot}625$, und $1{\cdot}83 : 3{\cdot}65 = 1 : 2$, also eine doch angenäherte Übereinstimmung, die Werte sind jedenfalls von derselben Grössenordnung und verlaufen nach derselben Richtung hin.

Die Frage nach den Maximalwerten — positiv oder negativ — ist nicht leicht zu beantworten. Das eigenartige Verhalten des Lösungsmediums hat sicher etwas damit zu tun. Bekanntlich haben ja Essigsäure-Wassergemische ein Leitfähigkeitsmaximum bei etwa 3.5-norm.; die Maximalwerte der letzten Spalten der Tabellen 32, 33 und 34 treten jedoch schon bei 1·25-norm. auf und hängen daher mit der Leitfähigkeit nicht direkt zusammen. Wir haben auch schon gesehen, dass ein solcher direkter Zusammenhang nicht zu erwarten ist.

Die Besprechungen des vorliegenden Versuchsmaterials wäre somit erschöpft, und zum Schluss mögen noch einige Bemerkungen über die Arrheniussche Formel und über die im Vorhergegangenen besprochenen Regelmässigkeiten gemacht werden.

5. Betrachtungen über die Formel von Arrhenius und Schlussbemerkungen.

Es wurde gefunden, dass die prozentigen Abweichungen der Reibungswerte von einer linearen Formel ($\eta = 1 + an$) in einigen Fällen proportional der Konzentration n und in andern Fällen proportional n^2 sind. Nehmen wir den Fall, wo die Abweichungen proportional n sind. Es sei:

η die gefundene Reibung,
η' die aus der Formel $\eta' = 1 + an$ berechnete Reibung,
n die Normalität,

dann ist: $$\frac{\eta - \eta'}{\eta'} = kn$$

oder auch: $$\frac{\eta - [1 + an]}{1 + an} = kn.$$

Wir wollen nun η als Funktion von n ausdrücken. Es folgt:

$$\eta = f(n) = 1 + (a + k)n + akn^2. \quad (1)$$

Wären die Abweichungen proportional n^2 gewesen, so hätten wir erhalten: $$\eta = f'(n) = 1 + a'n + k'n^2 + a'k'n^3, \quad (2)$$
indem wir statt k, k' n setzen.

Betrachten wir nun die Arrheniussche Formel $\eta = A^n$, so sehen wir, indem wir sie in einer Reihe nach n-Potenzen entwickeln, dass sie einen speziellen Fall der obigen Gleichungen (1) und (2) darstellt.

Es ist: $\eta = A = 1 + n(\ln A) + {}^1/_2 n^2 (\ln A)^2 + {}^1/_6 n^3 (\ln A^3) + \ldots$

$(\ln A)$ ist im allgemeinen eine kleine Zahl, und ihre Potenzen nehmen nach der dritten an Wert rasch ab. Es würden dann, da n viel langsamer zunimmt, die Glieder mit höhern Potenzen als der dritten meist immer zu vernachlässigen sein. Man erhält also eine Gleichung von der Form $\eta = 1 + an + bn^2 + cn^3$, wo aber zwischen den Koeffizienten a, b, c, die folgende Beziehung besteht:

$$a : b : c = a : {}^1/_2 a^2 : {}^1/_6 a^3$$

oder, was dasselbe ist:

$$a^2 = 2b \text{ und } a^3 = 6c.$$

Wenn daher zufällig diese Beziehung eintritt, dann wird auch die Formel $\eta = A^n$ die Versuchsresultate ziemlich gut wieder geben.

Aus der Formel $\eta = 1 + (a + k)n + akn^2$, sollen nun die Versuche mit Aceton als Beispiel durchgerechnet werden. Siehe Tabelle 31. Es ist in diesem Falle η' gegeben durch die Formel:

$$\eta' = 1 + an = 1 + a \,.\, 0{\cdot}426 = 1{\cdot}044.$$

$$\underline{\text{Hieraus } a = 0{\cdot}103.}$$

Für k nehmen wir die Mittelwerte für alle Konzentrationen an. Es ist also:

$$k = {}^1/_4 [0{\cdot}01935 + 0{\cdot}01745 + 0{\cdot}01425 + 0{\cdot}01770] = 0{\cdot}01694.$$

$$\left[\text{Jeder Wert wurde berechnet aus } \frac{\Delta}{100n}\right]$$

Die Gleichung lautet also:

$$\eta = 1 + 0{\cdot}12\, n + 0{\cdot}0017 n^2.$$

Die Tabelle 35 enthält die Resultate der Berechnung und zum Vergleich die experimentell erhaltenen Werte von η.

Tabelle 35.

Acetonlösungen.

n	η (ber.)	η (gef.)
5·46	1·706	1·667
3·413	1·426	1·418
1·706	1·214	1·211
0·853	1·103	1·106
0·426	1·050	1·044

Hieraus ist ersichtlich, dass die Werte von η (gef.) und η (ber.) ganz gut miteinander übereinstimmen. Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, weil a aus dem Wert für die niedrigste Konzentration ermittelt wird, wo die Versuchsfehler den grössten Einfluss haben werden. In ähnlicher Weise könnten auch die andern Versuche berechnet werden unter Berücksichtigung der Tatsache, dass für die Fälle, wo Polymerisation eintritt, d. h. wo das aus den Gefrierpunktsmessungen berechnete Molekulargewicht mit steigender Konzentration zunimmt, die Gleichung (1) gebraucht werden muss, und für die Fälle wo Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz stattfinden, d. h. wo dass aus den Gefrierpunktsmessungen berechnete Molekulargewicht mit steigender Konzentration abnimmt, die Gleichung (2).

Es sind auch Körper gefunden worden, z. B. n-Propylalkohol und Harnstoff, wo das Molekulargewicht in Lösung erst abnimmt und dann zunimmt (n-Propylalkohol) oder auch umgekehrt (Harnstoff), und bei diesen kann eine einzige Formel unmöglich dazu dienen, die Versuchsresultate darzustellen.

Es konnte leider kein einziger Körper gefunden werden, wo der Molekularzustand sich in der Lösung nicht mit der Konzentration ändert und daher auch kein Fall, wo die Formel $\eta = 1 + an$ gültig ist.

Bei kleinern Konzentrationsintervallen wird es sicher einige Fälle geben, bei denen die oben auseinandergesetzte Beziehung zwischen den Konstanten der Gleichung $\eta = 1 + an + bn^2 + cn^3$ erfüllt ist, und eben dann wird die exponentielle Formel die Versuchsergebnisse auch ziemlich befriedigend wiedergeben. Wenn das aber nicht der Fall ist, so muss die Arrheniussche Formel auch versagen.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, dass im allgemeinen weder die Formel $\eta = A^n$, noch die Formel $\eta = 1 + an$ die tatsächlichen Verhältnisse widergeben kann, dass aber vielmehr die lineare Formel mit verschiedenen Korrektionsfaktoren den Vorzug verdient. Die Gestalt die-

ser Faktoren hängt von dem Verhalten der gelösten Substanz gegenüber dem Lösungsmittel ab, die aus Gefrierpunktsmessungen bestimmt werden kann.

Richtiger wäre natürlich, die direkten Messungen des osmotischen Druckes der Lösung bei der betreffenden Temperatur zum Vergleich heranzuziehen, doch stehen keine solche zur Verfügung wegen der Schwierigkeiten, welche die Messung des osmotischen Druckes darbietet.

Zu bemerken ist noch, dass die Gültigkeit der Formel $M = 18{\cdot}7 \frac{n_1}{t}$ auch für die höchsten Konzentrationen angenommen wurde; obgleich bis jetzt kein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme gebracht worden ist. Es könnte ja sein, dass die Änderung der M-Werte nach der Konzentration zum Teil auf die Berechnungsweise der Konzentrationen zurückzuführen ist, d. h. je nachdem man die Raoultsche Rechnung (n_1 g pro 100 g Lösungsmittel) oder die Arrheniussche Rechnung (n g pro 1 Liter Lösung) anwendet. Dass dies aber nicht der Fall ist, scheint aus den Resultaten der Messungen von innern Reibungen hervorzugehen, und es wäre somit gleichzeitig eine unabhängige Bestätigung für das Zutreffen der Formel $M = 18{\cdot}7 \frac{n_1}{t}$ auch bei den hohen Konzentrationen gebracht. Denn die an allen den in dieser Arbeit studierten Körpern beobachteten Regelmässigkeiten stehen nicht nur mit den Schlüssen aus den Gefrierpunkten auf ihren Molekularzustand im Einklang, sondern ebenso mit den Ergebnissen anderer Methoden, z. B. von Eötvös — Ramsay — Shields.

Es darf daher vielleicht die Vermutung ausgesprochen werden, dass wir in der Reibung ein neues wichtiges Mittel an der Hand haben, welches uns über den Zustand einer Substanz in der Lösung Aufschluss geben kann.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich meistenteils nur mit Nichtelektrolyten, da hier die Verhältnisse sich viel einfacher gestalten. Ob man auch später mit Elektrolyten ähnliche Regelmässigkeiten herausfinden würde, kann bis jetzt nicht entschieden werden.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Abhandlung können kurz in folgenden Sätzen zusammengefasst werden.

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile, von denen der erste die Leitfähigkeit von gemischten Elektrolyten behandelt, während der zweite sich mit der innern Reibung von Lösungen beschäftigt. Der erste Teil

bildet im wesentlichen eine Fortsetzung der von Wolf aus diesem Institut vor kurzem veröffentlichten Arbeit.

1. Es wurden gemessen die Leitfähigkeiten der Lösungen von 0·025 *n* *NaBr*, 0·05 *n* *KCl*, 0·05, 0·025 und 0·01 *n* *Na*-Acetat in Essigsäure-Wassergemischen, die sich in Bezug auf Essigsäure bis zu einer Konzentration 10 *n* erstreckten.

2. Sei $\varkappa$ die Leitfähigkeit der wässrigen *NaBr*-, resp. *KCl*-Lösung, $\varkappa_1$ die der Säure von der Normalität n, und $\varkappa_2$ die Leitfähigkeit des Gemisches, dann besteht die Beziehung:

$$\frac{100\,[(\varkappa + \varkappa_1) - \varkappa_2]}{n \,.\, \varkappa} = D,$$

wo D für Konzentrationen bis zu ca. 1 *n* aufwärts den konstanten Wert 9·45 annimmt und dann bei höhern Konzentrationen abnimmt.

3. Dieser D-Wert gibt ein Mass für den verzögernden Einfluss der Essigsäure, als Lösungsmedium betrachtet, auf die Beweglichkeit der Ionen.

4. Während unter gewöhnlichen Umständen die Dissociationsisothermen für Essigsäure nur bis zu etwa 0·25 *n* ausreichen, bleiben sie unter Einführung des D-Wertes bis zu 0·6 *n* gültig.

5. Die Leitfähigkeiten von *Na*-Acetat-Essigsäure-Wassergemischen lassen sich bis zu 1 *n* unter Benutzung des D-Wertes gut berechnen.

6. Das Maximum der Leitfähigkeit wird durch *Na*-Acetatzusätze verschoben, und bei der Acetatkonzentration 0·05 *n* ist es verschwunden. Die Erklärung hierfür liegt in der isohydrischen Beeinflussung der in der Lösung sich befindlichen Körper.

7. Eine Beziehung zwischen dem D-Wert und der innern Reibung konnte nicht gefunden werden.

8. Gemessen wurden die innern Reibungen der wässrigen Lösungen von Essigsäure, Harnstoff, Weinsäure, Zucker, *n*-Propylalkohol und Aceton für verschiedene Konzentrationen, und auch die Reibungen der Lösungen von *NaBr*, Harnstoff und Hydrochinon in wässriger Essigsäure.

9. Weder die exponentielle Formel $\eta = A^n$, noch die lineare Formel $\eta = 1 + an$ geben die tatsächlichen Verhältnisse wieder.

10. Die Versuche deuten darauf hin, dass die lineare Formel gültig sein würde, wenn bei allen Verdünnungen dieselbe Molekülgattung in der Lösung vorhanden wäre. Das scheint aber nie der Fall zu sein.

11. Die Abweichungen von der geraden Linie $\eta = 1 + an$ sind entweder durch Polymerisation oder durch lose Verbindungen (Anziehungen) zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz zu erklären.

12. Je nachdem der erste oder der zweite Fall eintritt, sind die Abweichungen proportional n oder n^2 und lassen sich rechnerisch verfolgen.

13. Falls elektrische Dissociation eintritt, wird die Sache viel komplizierter. Dieser Fall wurde nicht näher untersucht.

14. Aus dem Gang der Reibungskurve ist es möglich, mit gewisser Annäherung den Verlauf der Gefrierpunktskurve zu ermitteln, da experimentell gezeigt wurde, dass die Resultate der Gefrierpunktsmessungen an Nichtelektrolyten immer mit den Resultaten der Reibungsmessungen übereinstimmen.

15. Das ganze Verhalten von Lösungen aus Nichtelektrolyten scheint leicht erklärlich zu sein.

16. Was die Lösungen von *NaBr*, Harnstoff und Hydrochinon in wässriger Essigsäure betrifft, so stehen diese mit den theoretischen Betrachtungen nicht in Widerspruch.

17. Die Arrheniussche Formel wurde näher untersucht, wobei sich zeigte, dass nur unter ganz bestimmten Umständen, die zufällig hervortreten können, die Formel gültig sein kann.

Ich möchte es nicht versäumen, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Abegg, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das während der Ausführung derselben mir stets gern zuerteilte Interesse, sowie für seine vielen guten Ratschläge, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Breslau, Februar 1903,
Physikal.-chemische Abteilung des chemischen Instituts der Universität.

Lebenslauf.

Ich, Carl Casimir George Rudorf, evangelischer Konfession, bin am 5. Juli 1881 zu London als Sohn des dortigen Kaufmanns Martin Rudorf und seiner verstorbenen Ehefrau Elise geb. Zimmermann geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich in einer Elementarschule, worauf ich dann das Privatgymnasium „St. Johns College“ und 1896 das Gymnasium „St. Dunstans College“ besuchte. Im Januar 1898 liess ich mich an der Londoner Universität immatrikulieren und widmete mich dann in dem University College der genannten Universität dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Im Oktober 1898 erhielt ich ein Andrews Scholarship, welches mir zwei Jahre bewilligt wurde. Während der Sommerferien 1899 war ich in der Anilinfarbenfabrik von K. Oehler in Offenbach a./M. praktisch tätig. Im Oktober 1900 verliess ich die Londoner Universität mit dem Grad eines Bachelor of Science und bezog sodann die Universität Leipzig, wo ich mich im Januar 1901 immatrikulieren liess. Hier arbeitete ich im physikalisch-chemischen Institut des Herrn Geh. Rat Ostwald und beschäftigte mich, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Luther, mit der Theorie und Praxis des Bolometers.

Ostern 1902 kam ich nach Breslau und arbeitete in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität. Die Sommerferien 1902 verbrachte ich wieder in Leipzig, um meine Bolometerarbeit fortzusetzen und zu vollenden.

Am 2. Februar 1903 bestand ich das Verbandsexamen und am 7. März 1903 das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Kollegien folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Callendar, Donnan, Hill, Kellas, Ladenburg, London, Luther, Ostwald, Porter und Ramsay.

Ihnen allen sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

Meine bisherigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen sind folgende:

“On the Action of Heat on Ethylsulphuric Acid” (in Gemeinschaft mit Sir W. Ramsay): Proc. Chem. Soc. 1900.

“Über die Einwirkung der Hitze auf übermangansaures Kalium”: Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901).

“The Periodic Classification and the Problem of chemical Evolution”. London 1900, 228 Seiten.

Thesen.

1. Das periodische System ist heutzutage die beste Systematik für die anorganische Chemie.

2. Die Spektralanalyse, der Sterne [die Astrochemie] ist von grosser Bedeutung für die Beantwortung der Frage nach einem Urstoff.

3. Die Elektronentheorie wie sie zuerst von J. J. Thomson formuliert wurde, ist nach den neuern Forschungsergebnissen unzulänglich als eine Erklärung für die Zusammensetzung der Materie.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.